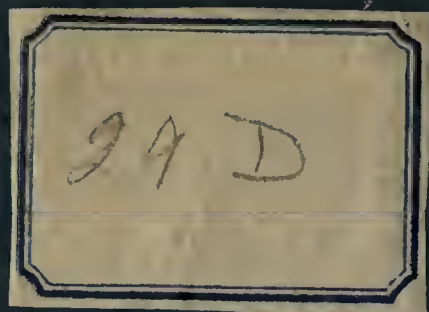


94 D



22102070619

TRAITÉ PRATIQUE

DE

L'ANALYSE DES GAZ

AVEC 109 FIGURES,

PAR

M. BERTHELOT,

SECRÉTAIRE PERPÉTUEL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.





PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

Quai des Grands-Augustins, 55.

1906

95400
1562

13 563 170



10664.

PRÉFACE.

L'emploi des méthodes destinées à l'analyse des gaz a toujours joué un rôle capital dans les études chimiques, depuis l'époque demi-légendaire des alchimistes qui confondaient les gaz sous le nom d'*esprits* avec les matières volatiles, l'ensemble des gaz étant assimilé à l'air, c'est-à-dire à l'un des quatre éléments fondamentaux des anciens philosophes naturalistes.

C'est surtout aux XVIIe et XVIIIe siècles qu'ont eu lieu les découvertes des physiciens de l'École de Galilée, en Italie, de Boyle, en Angleterre, de Mariotte et des savants français : alors ont été énoncées les lois qui permettent de mesurer et de peser les gaz. Mais on distinguait mal entre les matières supposées impondérables de la chaleur et de la lumière, qui traversent les parois des vases, et les matières pondérables proprement dites, qui y demeurent enfermées dans les conditions ordinaires; cette distinction n'ayant été définitivement éclaircie que par le génie de Lavoisier, à la fin du XVIIIe siècle. Vers la même époque, d'ailleurs, les différentes espèces de gaz, déjà entrevues par les alchimistes, et surtout par van Helmont et par Hales, ont été clairement distinguées dans les travaux mémorables de Priestley, de Scheele et de Cavendish.

Le nom même de *Chimie pneumatique*, attribué à la réforme de Lavoisier, témoigne de l'importance acquise à ce moment par les corps gazeux.

Bientôt les relations générales qui existent entre la composition des gaz et leurs équivalents ou poids atomiques furent établies : principalement au commencement du XIXe siècle, par

Dalton, sous une forme surtout théorique, et par Gay-Lussac, sous la forme de lois physico-chimiques rigoureuses.

Depuis, l'étude des gaz est demeurée dans la tradition universelle des chimistes, et spécialement dans celle des savants français.

Les méthodes chimiques de Dumas généralisèrent pour tous les corps volatils des relations déjà établies pour les gaz permanents à la température ordinaire, et les méthodes physiques de Regnault définirent ces mêmes relations avec une rigueur expérimentale qui n'a guère été surpassée. Nous arrivons ainsi jusque vers le milieu du XIXe siècle : tout le monde sait quels progrès nouveaux la connaissance spéciale et la théorie générale des gaz ont faits depuis; c'est une histoire du plus haut intérêt, mais qu'il serait trop long de développer ici.

Bornons-nous à rappeler, au point de vue du présent Ouvrage, que l'enseignement des méthodes gazométriques a été spécialement donné autrefois en France dans les Cours du Collège de France, par les regrettés Pelouze et Balard, élèves de Gay-Lussac, dont j'ai été le successeur et continué la tradition.

Aujourd'hui, la plupart des chimistes français d'âge mûr veulent bien rappeler qu'ils ont suivi mes Cours et reconnaître le fruit qu'ils en ont tiré. J'y ai développé personnellement l'intervention systématique des absorbants et des dissolvants, concurremment avec les procédés fondés sur la combustion vive;

J'ai appliqué à l'analyse qualitative et quantitative des gaz :

L'emploi méthodique de l'électricité, sous forme d'effluves et surtout d'étincelles, procédés d'une application simple et presque universelle;

L'emploi facile et immédiat de l'analyse spectrale, exécutée *sous la pression et avec les tubes ordinaires* de la gazométrie;

Ainsi que l'application des réactions pyrogénées, pratiquées en cloches courbes, sur de faibles volumes exactement mesurés;

Et l'étude comparative des réactifs spéciaux : brome, acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, iodhydrique, chlorures

cuivreux, etc., agissant sur les divers groupes et espèces de gaz hydrocarbonés et autres.

Bref, dans les travaux que je n'ai cessé de publier depuis plus de cinquante ans, je me suis attaché de préférence à l'application des méthodes élégantes et rigoureuses de la gazométrie : notamment pendant mes recherches synthétiques en Chimie minérale et organique, et mes expériences de Physiologie végétale.

Au cours de la multitude de mes expériences faites en tubes scellés, je me suis attaché à établir les règles de l'analyse des gaz et ses applications presque innombrables aux transformations définies, et aux équilibres chimiques.

Elles y sont d'autant plus intéressantes qu'elles portent sur des gaz qui se développent sous des pressions diverses et parfois énormes et dans des espaces limités, maintenus à température constante pendant des intervalles de temps exactement connus. J'y insiste d'autant plus qu'on opère alors dans des conditions bien définies et par des réactions lentes, non réalisables autrement.

Les analyses gazeuses ainsi pratiquées offrent cet avantage d'être réalisables sur des quantités de matière très faibles, et de fournir immédiatement les rapports atomiques · c'est-à-dire les équations des réactions, — et cela sans aucun calcul, tout en présentant une rigueur et une exactitude comparables à celles des analyses minérales les plus soignées, lesquelles exigent des poids de matière bien plus considérables. Il est d'autant plus opportun d'insister sur ce point, que la grande exactitude des analyses volumétriques faites sur les gaz et la certitude qu'elles apportent à la solution des problèmes chimiques sont comparables, sinon supérieures, à la signification des analyses organiques pondérales : vérité qui a été parfois méconnue par des personnes accoutumées à la routine ordinaire.

Quelques mots en terminant sur le mode de publication des résultats contenus dans le présent Volume.

Les méthodes gazométriques qui y sont exposées, les procédés, les tours de main, les instruments de mesure et les appareils destinés à les mettre en œuvre, instruments et appareils dont un grand nombre ont été imaginés ou modifiés dans mon Laboratoire, étaient exposés chaque année, depuis 1858, et même avant, dans mes Cours publics au Collège de France et à l'École de Pharmacie. Beaucoup sont entrés à mesure, souvent sous forme anonyme, dans la pratique courante des laboratoires.

J'avais depuis longtemps l'intention d'en faire l'objet d'un Ouvrage spécial. Déjà en 1884, dans un Volume publié dans l'Encyclopédie chimique de l'éditeur Dunod, l'un des préparateurs les plus distingués de mon Cours au Collège de France, M. Ogier, en avait consigné un grand nombre; d'après les notes recueillies pendant qu'il en exécutait la préparation, et souvent d'après les indications détaillées que j'avais dictées à cette occasion. C'est ce qu'il a pris soin, d'ailleurs, de déclarer aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIX, p. 1111, 22 décembre 1884, dans les termes suivants :

« C'est pour moi un devoir de déclarer, à cette occasion, que c'est à mon long séjour dans votre Laboratoire, aux nombreux travaux que j'y ai effectués sous votre direction, que je dois les quelques connaissances que je puis avoir sur l'analyse des gaz. Les méthodes, les appareils, les Tableaux d'analyse, les procédés spéciaux et les tours de main exposés dans la première moitié de mon Ouvrage sont, pour la plupart, empruntés soit à vos Mémoires, soit aux Leçons que vous professez au Collège de France. »

Si j'ai cru nécessaire de reproduire cette déclaration, c'est afin d'éviter toute méprise sur l'historique de ces méthodes nouvelles, attribuées par quelques abréviateurs aux auteurs d'Ouvrages composés en réalité d'après mes propres indications. Le livre actuel est, d'ailleurs, beaucoup plus complet et plus étendu, au triple point de vue des procédés, de la figure des appareils, et du détail des applications.

J'espère qu'il contribuera à étendre la connaissance des méthodes propres à l'analyse des gaz et, par conséquent, leur utilité pour les savants adonnés aux études chimiques pures et appliquées.

Août 1906.

M. BERTHELOT.



TABLE DES DIVISIONS

DU

TRAITÉ PRATIQUE DE L'ANALYSE DES GAZ.



TRAITÉ PRATIQUE

DE

L'ANALYSE DES GAZ.

INTRODUCTION.

La détermination de la nature des gaz et de leurs proportions joue un rôle très important dans les études chimiques, tant au point de vue des théories de la Chimie générale que de ses applications. Celles-ci, en effet, se rencontrent continuellement, soit dans les autres Sciences : Sciences agricoles et naturelles, Médecine, Physiologie animale et végétale, Minéralogie, Géologie, Sciences historiques, telles que l'Archéologie, etc.; soit dans la technique des industries et fabrications les plus variées et plus particulièrement dans celles qui concernent l'emploi de la Chaleur et des combustibles : l'Éclairage, l'Électricité, la Métallurgie, la Céramique, l'exploitation des Mines, etc.

Au point de vue de la théorie, la plupart des problèmes se présentent sous une forme plus simple lorsque les réactions sont effectuées sur les corps gazeux que sur les corps solides ou liquides. En effet, les poids moléculaires des corps simples et composés sont proportionnels aux volumes gazeux; de telle sorte que les formules des réactions et les rapports des corps qui interviennent se traduisent immédiatement dans les analyses des gaz. Par exemple, l'analyse pondérale de l'eau indique seulement que ses éléments, l'hydrogène et l'oxygène, sont unis dans 100g d'eau, suivant le rapport de 11g,16 d'hydrogène à 88g,84 d'oxygène, rapport numérique qui ne dit rien à première vue. Tandis que les réactions gazeuses montrent que deux volumes d'hydrogène s'unissent exactement à un volume d'oxygène pour former deux volumes de vapeur d'eau : ce qui se traduit immédiatement par la formule atomique H^2O.

La connaissance exacte des gaz offre cet avantage d'être plus prompte et plus facile à acquérir que celle des substances solides ou liquides, objet de l'examen et des analyses chimiques ordinaires. Il en est ainsi parce qu'elle porte sur un nombre de corps incomparablement plus limité, une soixantaine environ, dont quinze à vingt au plus se présentent communément. Aussi la constatation des éléments existant dans les corps et celle de leurs proportions relatives peuvent être faites, dans un grand nombre de cas, bien plus vite et plus nettement par l'analyse gazeuse que par l'analyse pondérale; car elles ne comportent ni la lenteur des pesées, ni les délais du lavage des précipités.

L'analyse gazeuse permet, en outre, d'opérer sur des quantités de matière beaucoup plus petites. En effet, la limite d'exactitude des pesées s'élève à $\frac{1}{10}$ de milligramme avec les balances jusqu'ici usitées en Chimie; tandis que l'on peut mesurer avec précision des volumes gazeux à $\frac{1}{500}$ de centimètre cube près, c'est-à-dire jusqu'à une limite pondérale cinquante fois plus petite environ. Aussi peut-on faire des analyses exactes sur 1^{cm^3} à 2^{cm^3} de gaz, à la rigueur; tandis que les mêmes analyses seraient impraticables sur 1^{mg} à 2^{mg}. Ajoutons enfin que, le nombre des gaz étant limité à une soixantaine, leur reconnaissance exacte et, par suite, celle de leurs éléments, est bien plus aisée et plus sûre que celle des composés liquides ou solides, qui se comptent par milliers.

Ce n'est pas tout. En effet, toutes les fois que la nature exacte des corps susceptibles de concourir à une réaction, ou d'y prendre naissance, est connue, il est possible et souvent opportun d'appliquer les méthodes gazométriques dans un domaine plus étendu que celui qui vient d'être défini. Car ces méthodes sont applicables en principe et en pratique à toute substance vaporisable dans l'atmosphère d'un gaz permanent, tel que l'azote, ou l'hydrogène, ou l'oxygène, lorsqu'elles possèdent une tension de vapeur suffisante pour constituer ainsi un mélange complètement combustible.

C'est ainsi que, au cours de mes recherches sur l'hydrogénation des composés organiques, j'ai pu brûler dans l'eudiomètre, par les procédés les plus corrects, en les vaporisant dans l'oxygène, la vapeur de benzène C^6H^6, qui bout à 80°; la vapeur de l'hexane C^6H^{14}, qui bout à 68°; la vapeur de l'amylène C^5H^{10} et de son hydrure C^5H^{12}, ainsi que celle du carbure C^5H^8, tous corps qui bouillent entre 30° et 40°; la vapeur du diacétylène C^4H^4, etc. On peut aussi brûler par l'oxygène, avec mesure exacte des produits, un système combustible plus complexe, constitué par un corps très volatil unique, vaporisé

dans 1^{atm} d'hydrogène, tel que l'acide cyanhydrique CAzH, l'aldéhyde C^2H^4O, ou l'éther $C^4H^{10}O$; pourvu que le mélange ne contienne pas d'autres corps combustibles.

Ce genre d'applications permet ainsi de séparer et d'établir exactement l'analyse de substances qu'il serait impossible d'isoler en quantités suffisantes pour les soumettre à l'analyse pondérale ordinaire.

En raison de ces circonstances, il y a avantage, et j'ajouterai facilité, à ramener l'étude chimique d'un grand nombre de problèmes, soit de Science, soit d'Industrie, aux méthodes gazométriques.

Le présent Ouvrage est partagé en cinq Livres.

Le Livre premier est intitulé : *Récolte des gaz*. Il expose les moyens et appareils employés pour recueillir et conserver les gaz. On se bornera aux renseignements généraux utilisables au cours des analyses, sans entrer dans le détail des préparations et autres questions traitées dans les Ouvrages de Chimie proprement dits.

Le Livre deuxième a pour titre : *Méthodes d'analyse qualitative*, partagées en treize Chapitres consacrés :

A l'examen des propriétés physiques les plus apparentes;

Des actions générales de l'air et de l'eau;

Des actions chimiques de la chaleur (*analyse pyrogénée*);

Des actions de la lumière (*analyse spectroscopique*, en particulier);

Des actions de l'électricité (*analyse électrique, étincelle et effluve*);

Ainsi qu'à l'étude de l'action des réactifs dissolvants (*analyse par dissolvants*);

Des actions chimiques de l'oxygène (*analyse par combustion*);

De l'action des réactifs gazeux sur les gaz;

De l'action du brome sur les gaz;

De l'action des acides et des alcalis sur les gaz;

De l'action des composés oxydables;

De l'action des métaux, oxydes et sels métalliques, toujours sur les gaz.

Le Livre troisième décrit les méthodes générales de l'analyse quantitative des gaz : appareils et instruments de mesures, éprouvettes graduées, cuves, eudiomètres et appareils spéciaux, applicables les uns aux études scientifiques rigoureuses, les autres aux analyses industrielles.

Le Livre quatrième expose les *Monographies*, c'est-à-dire les caractères propres à chaque gaz particulier.

Et le Livre cinquième a pour objet la *Reconnaissance et le dosage des gaz isolés et des mélanges les plus importants susceptibles de se présenter au cours des études chimiques.*

Tous ces procédés et méthodes seront présentés sous la forme la plus élémentaire et pratique.



TABLE DES POIDS ATOMIQUES.

O = 16,00 (H = 1,008).

Aluminium	Al	27,1	Néodyme	Nd	143,6
Antimoine	Sb	120,2	Néon	Ne	20
Argent	Ag	107,93	Nickel	Ni	58,7
Argon	A	39,9	Niobium (columbium)	Nb	94
Arsenic	As	75,0	Or	Au	197,2
Azote	N = Az	14,04	Osmium	Os	191
Baryum	Ba	137,4	Oxygène	O	16,00
Beryllium (glucinium)	Be ou Gl	9,1	Palladium	Pd	106,5
Bismuth	Bi	208,5	Phosphore	P	31,0
Bore	B	11	Platine	Pt	194,8
Brome	Br	79,96	Plomb	Pb	206,9
Cadmium	Cd	112,4	Potassium	K	39,15
Calcium	Ca	40,1	Praséodyme	Pr	140,5
Carbone	C	12,00	Radium	Ra	225
Cérium	Ce	140	Rhodium	Rh	103,0
Césium	Cs	133	Rubidium	Rb	85,4
Chlore	Cl	35,45	Ruthénium	Ru	101,7
Chrome	Cr	52,1	Samarium	Sa	150
Cobalt	Co	59,0	Scandium	Sc	44,1
Cuivre	Cu	63,6	Sélénium	Se	79,2
Erbium	Er	166	Silicium	Si	28,4
Étain	Sn	119,0	Sodium	Na	23,05
Fer	Fe	55,9	Soufre	S	32,06
Fluor	F	19	Strontium	Sr	87,6
Gadolinium	Gd	156	Tantale	Ta	183
Gallium	Ga	70	Tellure	Te	127,6
Germanium	Ge	72,5	Terbium	Tb	160
Hélium	He	4	Thallium	Tl	204,1
Hydrogène	H	1,08	Thorium	Th	232,5
Indium	In	114	Thulium	Tu	171
Iridium	Ir	193,0	Titane	Ti	48,1
Iode	I	126,85	Urane	U	238,5
Krypton	Kr	81,8	Vanadium	V	51,2
Lanthane	La	138,9	Tungstène	W	184,0
Lithium	Li	7,03	Xenon	X	128
Magnésium	Mg	24,36	Ytterbium	Yb	173,0
Manganèse	Mn	55,0	Yttrium	Y	89,0
Mercure	Hg	200,0	Zinc	Zn	65,4
Molybdène	Mo	96,0	Zirconium	Zr	90,6

LIVRE PREMIER.

RÉCOLTE DES GAZ.

LIVRE PREMIER.

RÉCOLTE DES GAZ.

Ce Livre comprend deux Sections, savoir :

PREMIÈRE SECTION. — *Procédés de récolte proprement dite des gaz.*
DEUXIÈME SECTION. — *Récipients.*

PREMIÈRE SECTION.

PROCÉDÉS DE RÉCOLTE PROPREMENT DITE DES GAZ.

La récolte des gaz peut être faite par six méthodes différentes, suivant les cas, savoir :

CHAPITRE Ier : *Par circulation,* dans une capacité remplie d'air, ou d'un autre gaz;

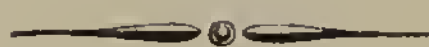
CHAPITRE II : *Par aspiration,* dans une capacité vide; le vide ayant été fait d'avance, ou bien pratiqué au moment même;

CHAPITRE III : *Par déplacement de gaz, ou de liquide,* dans une capacité remplie d'air, ou d'un autre gaz; ou bien remplie de mercure, d'eau, ou d'un autre liquide;

CHAPITRE IV : *Par dissolution,* dans un liquide, où on le recueille et dont on l'extrait ensuite;

Chapitre V : *Par changement d'état physique :* le gaz étant d'abord liquéfié, ou solidifié par refroidissement ou compression, ces opérations pouvant être simultanées; puis le gaz étant régénéré par diminution de pression, ou par réchauffement.

Chapitre VI : *Par transformation chimique :* le gaz étant engagé dans une combinaison liquide ou solide avec un corps solide, liquide ou gazeux; puis régénéré de cette combinaison, soit par la seule action de la chaleur, soit par l'intervention d'un réactif.



CHAPITRE PREMIER.

CIRCULATION.

C'est la méthode employée d'ordinaire pour la préparation des gaz. On produit le gaz voulu par une réaction convenable, au sein d'un flacon, fiole, tube, ou ballon; ces vases étant tubulés, ou pourvus d'un bouchon percé de trous, traversés de tubes abducteurs; puis on le fait passer à travers des flacons, tubes en U, ou autres appareils, destinés à le purifier, et on le recueille finalement dans des récipients appropriés, vides, ou remplis d'air, ou de liquide; c'est-à-dire, pour ce dernier cas, en ayant recours subsidiairement aux méthodes de déplacement, ou d'aspiration.

Bornons-nous à dire en ce moment que ces récipients peuvent être des éprouvettes, ballons, fioles, flacons, etc., de verre ou de métal, pourvus à l'occasion de robinets. Dans des cas spéciaux, on remplit avec les gaz des tubes de verre à pointes effilées, susceptibles d'être fermés à la lampe, ou avec un petit tampon de cire.

Le plus simple de ces vases est un tube fermé à ses deux extrémités par deux robinets. On y fait passer le courant gazeux, l'hydrogène ou l'acide carbonique par exemple, pendant un temps suffisant : ce qui expulse l'air qu'il renfermait; et il ne reste plus qu'à fermer les deux robinets pour emprisonner le gaz destiné aux analyses.

Quand il s'agit de gaz que la chaleur rouge n'altère pas, on peut se borner à étrangler un tube de verre sur deux points de sa longueur, à y faire circuler le gaz et à fermer à la lampe les deux étranglements.

On prend soin de maintenir la circulation pendant un temps suffisant; c'est-à-dire le plus souvent en laissant perdre les premières portions du gaz qui se dégage, mélangées avec l'air contenu dans la partie supérieure des flacons, ou ballons et appareils purificateurs. La proportion de gaz ainsi perdue varie suivant la forme et les dimensions des appareils.

S'il s'agit de gaz rares, ou d'échantillons spéciaux destinés à des

analyses, on peut les faire circuler à travers un système formé par un tube de verre large, que l'on a partagé à la lampe en une série de capacités, séparées par des étranglements.

Fig. 1.



Quand l'air en a été déplacé, on scelle à la lampe les étranglements, en commençant par le plus éloigné de la source du gaz, dont on arrête à ce moment l'écoulement.

Cet artifice s'applique également au remplissage par aspiration.

Dans tous les cas, avant de recueillir le gaz dans ses récipients définitifs, on doit en vérifier la pureté, en en recueillant une petite quantité séparément : on essaie sur cette portion l'action d'un absorbant, ou d'un comburant.

La proportion du gaz ainsi perdue au début dépend de la capacité du récipient. Elle est souvent considérable.

Si ces gaz sont nuisibles (hydrogène sulfuré, ammoniaque, hydrogène arsénié, hydracides, etc.), on prend soin d'en absorber l'excès par des réactifs convenables, sans le laisser se répandre dans le laboratoire. On peut aussi le détruire par combustion, ou par passage à travers un tube rouge de feu, soit vide, soit contenant de l'oxyde de cuivre ou de la chaux sodée, etc., suivant les cas.

Lorsqu'on se propose de recueillir des gaz rares ou peu abondants, on y réussit encore par circulation ; mais à la condition d'avoir rempli au préalable tous les vases et récipients avec un gaz qui en chasse l'air et qui soit susceptible d'être éliminé aisément, sans altérer le gaz que l'on veut étudier. Tel est, par exemple, l'acide carbonique, éliminable par la potasse liquide ou par la chaux sodée solide; ce qui s'applique aux cas où le gaz principal est neutre. Tel est aussi l'hydrogène, éliminable par combustion, lorsque le gaz principal n'est pas altérable par cette combustion (azote, argon et analogues), etc.

On employait autrefois et l'on se sert encore dans quelques circonstances d'un artifice d'après lequel l'introduction du gaz dans un récipient se fait au moyen d'un dégagement continu ; artifice analogue à celui de la circulation. C'est celui d'une vessie, ou d'une poche en caoutchouc, dont les parois ont été accolées par la pression. On engage dans le col de la vessie, ou bien l'on ajuste au robinet de la poche de caoutchouc, une tubulure, par laquelle arrive le courant gazeux. La pression développe le récipient, jusqu'à faire équilibre à la

pression atmosphérique extérieure. A ce moment, on ferme le robinet; ou bien l'on resserre, à l'aide d'une ficelle, le col de la vessie.

Ce procédé est commode parce qu'il met en œuvre des récipients facilement transportables; mais il a l'inconvénient de la transpiration du gaz intérieur dans l'atmosphère, par exosmose, et de son échange plus ou moins rapide avec les gaz atmosphériques.

Les gaz liquéfiés ou comprimés que l'on vend aujourd'hui dans le commerce (acide carbonique, ammoniaque, oxygène, hydrogène, protoxyde d'azote, etc.) peuvent être aisément employés comme source de ces gaz, en en réglant l'écoulement à l'aide des détendeurs dont ils sont pourvus. Mais il convient toujours d'en vérifier ensuite la pureté.

Bien entendu, dans les cas de ce genre, et toutes les fois que l'on recueille des gaz sous une pression supérieure à la pression ambiante, il est indispensable de se servir de robinets. Lorsque le récipient destiné aux expériences a été ainsi rempli, il suffit d'entrouvrir un instant avant l'analyse son robinet, pour expulser l'air qui a pu se loger dans les ajutages extérieurs.

Les gaz recueillis par aspiration dans un ballon, tube ou récipient, peuvent y être soumis directement à un certain nombre d'épreuves. Mais il est souvent nécessaire de les reprendre pour les introduire alors dans d'autres vases. A cet effet, on peut placer directement le récipient primitif sur la cuve à mercure. Dans d'autres cas, on les extrait de ce premier récipient par voie d'aspiration.

CHAPITRE II.

ASPIRATION.

La méthode consiste à aspirer le gaz étudié dans un récipient où la pression est moindre que dans l'espace initial où se trouve ce gaz.

Si la proportion en est considérable ou presque illimitée, — comme dans une chambre, ou dans une caverne, ou dans toute autre grande cavité naturelle; ou bien encore dans une masse poreuse où les gaz circulent aisément par la moindre variation de pression (sable ou sol arable, sec et non compact); — on produit l'aspiration par l'écoulement du liquide contenu dans un réservoir, et notamment par l'écoulement de l'eau ou du mercure. On met en œuvre, par exemple, une pompe à eau ou à mercure : ce qui permet le déplacement rapide de masses notables de gaz, ou, quand il ne s'agit que de faire un vide complet, il est commode de se servir de l'une de ces trompes à eau, si répandues aujourd'hui dans les laboratoires.

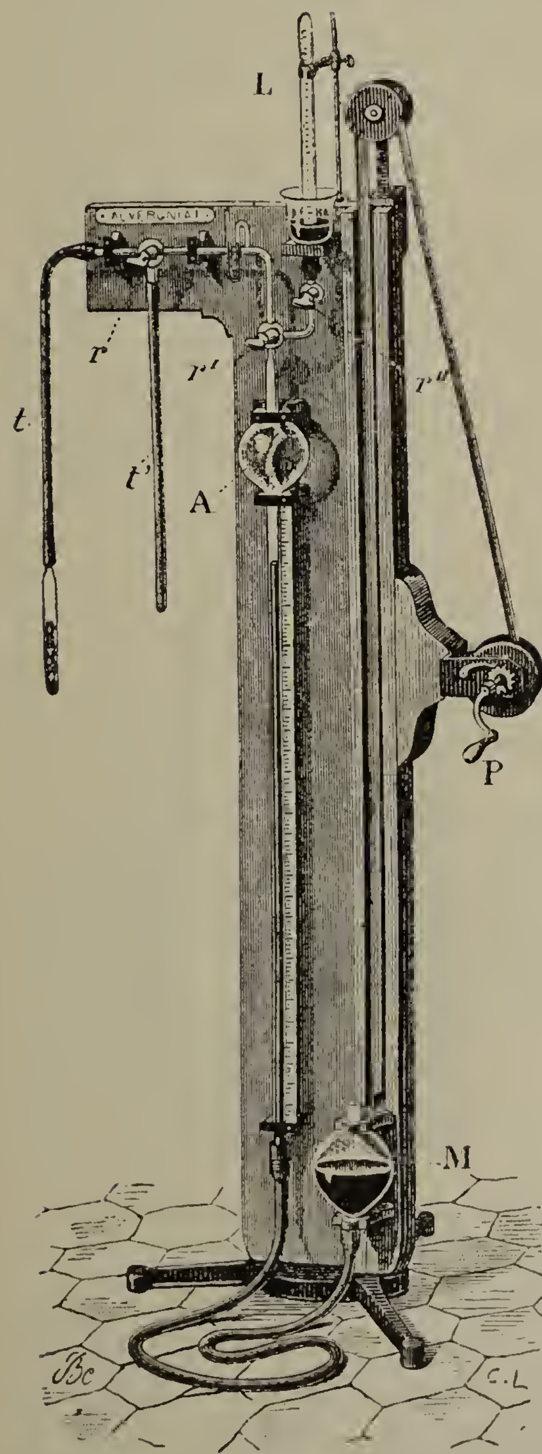
On emploie avec avantage, pour des destinations spéciales, la trompe à mercure de Sprengel, ou analogue, qui constitue l'instrument le plus précis; mais à la condition de déplacer dans un temps donné des volumes de gaz beaucoup moindres qu'avec les pompes.

La trompe à mercure est particulièrement employée pour recueillir exactement de petits volumes gazeux; ou pour jauger une petite capacité, dont elle fait passer les gaz dans une éprouvette placée sur le mercure.

A l'aide d'un tube tritubulé à robinet, on peut s'en servir, en sens inverse, pour reprendre un gaz contenu dans une éprouvette, ou puisé sur le trajet d'un courant de ce gaz, et le faire passer dans un autre récipient préalablement vidé d'air. Observons que ce remplissage est susceptible d'être accompli sous une pression déterminée par l'ascension d'une colonne mercurielle.

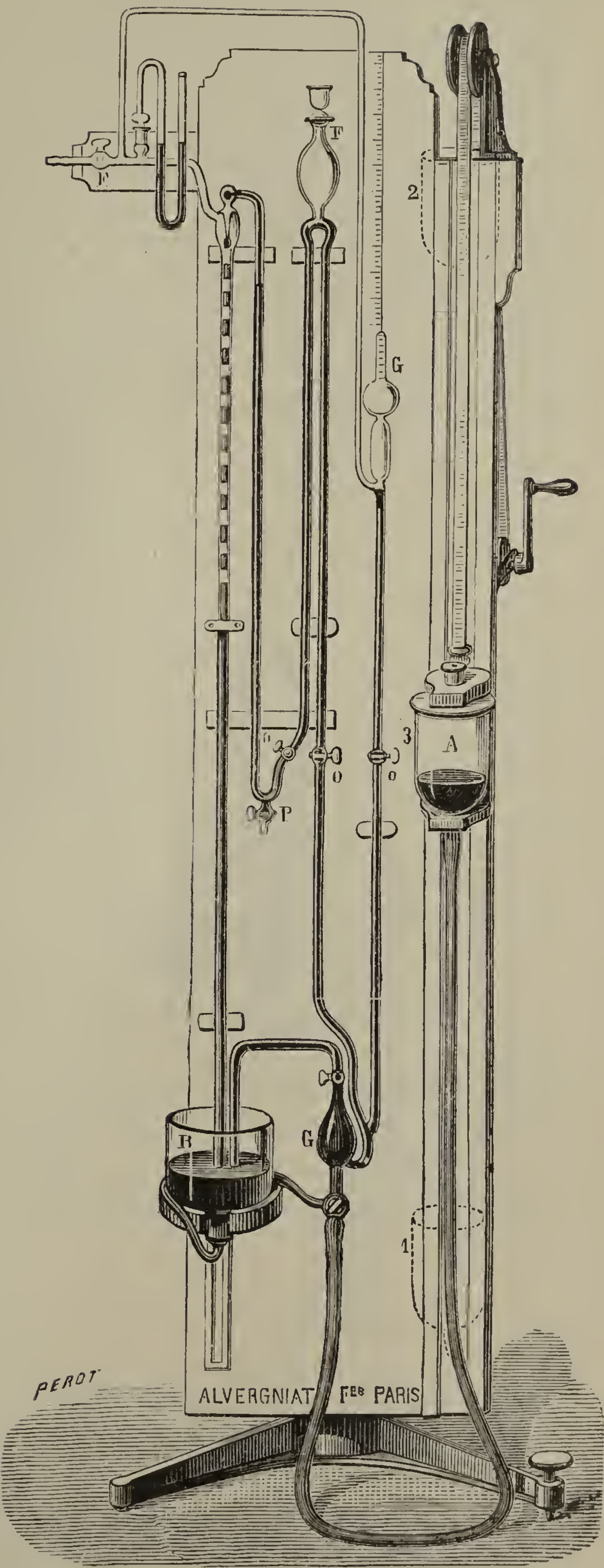
Au contraire, dans des essais courants, on peut produire avec facilité l'aspiration au moyen d'un grand ballon ou vase en verre, ou en métal, suffisamment résistant pour ne pas être écrasé par la pression atmosphérique et dans lequel on a fait le vide à l'avance.

Fig. 2.



Pompe à mercure.

Fig. 3.

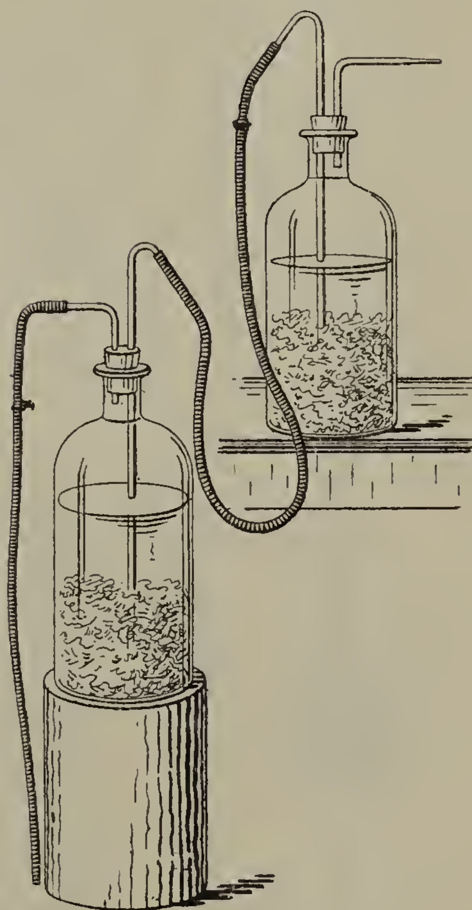


Trompe à mercure.

Gazomètres. — Souvent on a recours à des aspirateurs à eau ou à mercure, susceptibles de jouer eux-mêmes au besoin le rôle de *gazomètres*. Ces gazomètres auront une capacité d'un litre au plus s'ils doivent être remplis de mercure. S'ils doivent être remplis d'eau, leur capacité peut s'élever de 1^l à 15^l pour les aspirateurs en verre; de 15^l à 200^l, pour les aspirateurs en cuivre ou en zinc (le dernier métal excluant les gaz acides ou alcalins). Ces aspirateurs métalliques peuvent être à retournement, si l'on veut économiser l'eau. On détermine l'aspiration, en faisant écouler le liquide par un robinet inférieur ou par un ajutage équivalent.

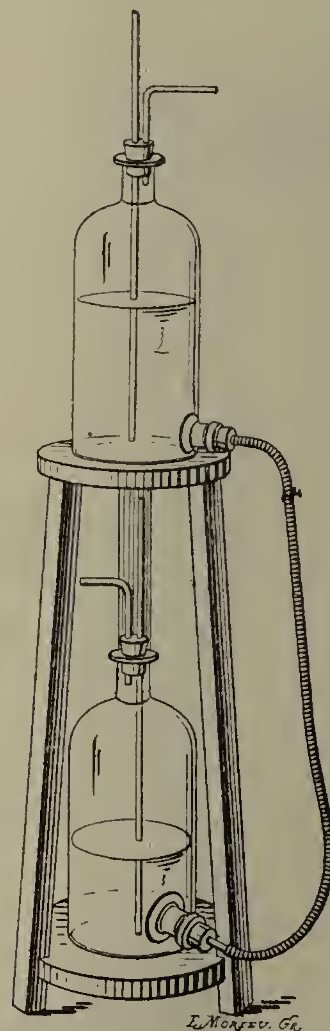
Voici le dessin de deux appareils de ce genre, simples et économiques, susceptibles d'être construits et mis en œuvre par tous

Fig. 4.



Flacon de verre
jouant le rôle de gazomètre alternatif,
sans tube de sûreté.

Fig. 5.



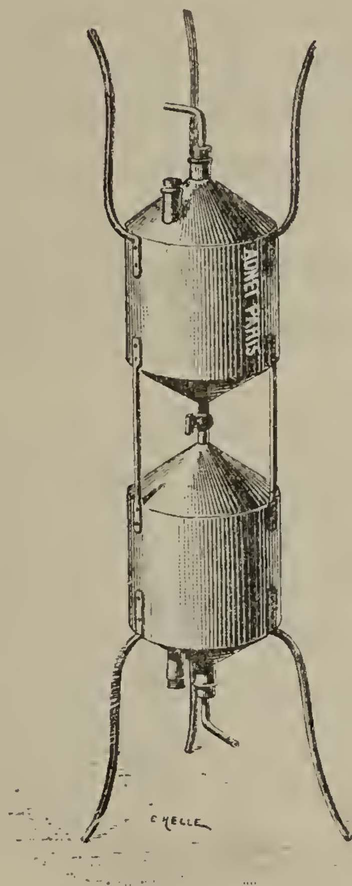
Flacon gazomètre de verre
alternatif,
avec tube de sûreté.

les opérateurs possibles; car ils consistent en deux flacons conjugués, à rôle alternatif, c'est-à-dire tels que, le flacon inférieur étant d'abord rempli de gaz, on déplace ce gaz par l'écoulement de l'eau du

flacon supérieur. On détache celui-ci, on le remplit à son tour avec le gaz destiné aux expériences, puis on échange les deux flacons, le supérieur du début, maintenant plein de gaz, devenant l'inférieur; tandis que le flacon inférieur du début, maintenant rempli d'eau, devient le supérieur.

Un système de gazomètre alternatif analogue, en métal, est représenté par la figure 6.

Fig. 6.



Aspirateur métallique à retournement.

Quel que soit l'appareil aspirateur employé, il peut jouer deux rôles différents, qui exigent des dispositions distinctes : ou bien il joue le rôle direct de récipient proprement dit;

Ou bien il est interposé entre la capacité initiale et le récipient destiné à l'analyse.

§ 1. — *L'aspirateur joue le rôle de récipient.*

1° Ce récipient peut être un petit gazomètre rempli de mercure, tel qu'un flacon de verre, d'un litre au plus, pourvu d'un bouchon garni de tubes et robinets appropriés;

2° Ce peut être un grand flacon de verre (11^l à 15^l), également garni de tubes et robinets et rempli d'eau;

3° Un gazomètre en métal, cuivre, zinc, de 15^l à 100^l; ou bien en

bois (tonneau ou cuve), rempli d'eau. L'écoulement de l'eau ou du mercure détermine dans le gazomètre l'appel des gaz étudiés.

Quand les gaz ont été recueillis sur l'eau, ils renferment toujours un peu d'air, dégagé par diffusion, et ils sont saturés de vapeur d'eau. En toute rigueur, ils ne devraient contenir ni air, ni même humidité. On peut réaliser ces conditions en employant un ballon ou un tube muni d'un robinet de métal bien mastiqué, s'il s'agit d'un ballon; ou d'un robinet de verre, s'il s'agit d'un tube.

Dans le cas où la communication avec le ballon ou le tube est établie par un robinet, il faut veiller avec soin à ce que la clef du robinet soit enduite d'une mince couche de suif, ou de vaseline, formant miroir, *sans aucune solution de continuité.*

On doit s'assurer également que la colonne barométrique soulevée dans l'une des branches du conducteur tritubulé demeure invariable pendant un certain temps.

Cela fait, on met le ballon ou le tube en communication avec une pompe ou une trompe à mercure, à l'aide d'un conducteur tritubulé. Le vide est fait dans ce conducteur et jusqu'au robinet, et l'on en contrôle l'efficacité et la mesure par l'emploi d'un manomètre latéral. On tourne alors le robinet, de façon à établir la communication de la pompe avec la capacité qui renferme le gaz étudié. Cette communication s'opère pour le mieux à l'aide d'un tube capillaire, où le vide a été fait également. On ouvre le robinet : le gaz se répartit entre la capacité initiale et le ballon ou tube, suivant une proportion qui dépend du rapport de leurs volumes.

Ce procédé est souvent employé par les physiciens pour remplir les vases destinés à la mesure de la densité des gaz, ou de leurs autres propriétés physiques.

On s'en sert aussi pour recueillir des gaz contenus dans des espaces inaccessibles, tels que les cavités souterraines, les galeries de mine, les cratères des volcans, l'intérieur des hauts fourneaux et des foyers industriels, etc.; ou bien encore dans l'épaisseur d'un sol où la terre est suffisamment ameublie. Divers artifices interviennent, suivant les cas.

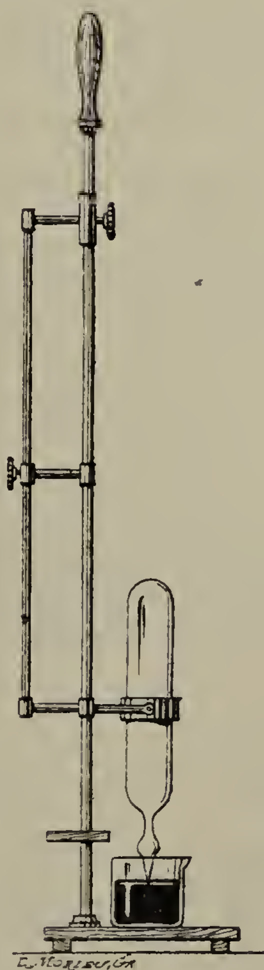
1° Quand il s'agit d'une simple prise d'essai, *faite sous la pression et à la température ambiantes,* on peut se borner à recourir à un tube de verre, vidé de tout gaz; tube portant un étranglement capillaire qu'on scelle au chalumeau, lorsque le vide y est produit. Dans ce cas, il est bon de laisser à la pointe effilée une longueur de 2^{cm} ou 3^{cm}. Au sein de l'espace où l'on veut recueillir le gaz, on intro-

duit le tube; on y casse la pointe en la choquant contre les parois; le gaz occupe aussitôt l'espace vide. Lorsque le tube en est rempli, on referme la pointe effilée à l'aide du chalumeau; ou simplement en plongeant cette pointe dans le dard de flamme d'une lampe à alcool. Pour transporter ensuite sans accidents de pareils tubes, il convient de protéger la pointe effilée, en la coiffant avec un bouchon de liège, transpercé de trous suffisamment profonds pour que la pointe puisse y être introduite et dissimulée, sans déborder au dehors.

Observons que ce procédé n'est pas applicable si la température de la capacité est plus élevée que la température ambiante, et particulièrement si le scellement ne peut être exécuté de suite; car alors il rentrerait un peu d'air par refroidissement, au moment où l'on extrait le tube de la cavité pour le sceller.

2° Voici une disposition employée pour recueillir des gaz dans une *cavité où l'opérateur ne pénètre pas,* mais où il peut introduire des

Fig. 7.



Appareil pour recueillir un gaz dans une cavité inaccessible.

appareils : par exemple dans une cavité remplie de gaz délétères, ou dans un cratère de volcan. Une petite cuve à mercure est fixée à une tige verticale. Une autre tige parallèle, munie d'une pince, sert de

support à un tube de verre mobile le long de la tige. On prépare un tube, à pointe effilée à sa partie inférieure, et on le scelle après y avoir fait le vide. Ce tube est serré dans sa pince, la pointe en bas et en dehors du mercure. On descend tout le système tenu verticalement dans la cavité où l'on veut puiser le gaz. Puis, par un artifice convenable, on surélève un instant le tube en dehors du mercure, on le détourne un peu, et on le laisse retomber, en choquant la pointe effilée contre la plaque métallique qui sert de support. Cette pointe se brise et le gaz se précipite dans le tube. On retourne alors la tige mobile, puis on l'abaisse de manière à faire plonger dans le mercure la pointe ouverte du tube scellé.

On retire enfin l'appareil, sans qu'il y ait à craindre désormais aucune rentrée d'air, lorsque le tube revient au contact de l'air froid; mais le mercure y remonte, jusqu'à un niveau qui dépend de la différence des températures entre la cavité et l'atmosphère ambiant.

Cela fait, il ne reste plus qu'à transporter le tube sur une grande cuve à mercure; ou bien à le sceller avec un chalumeau, dans un étranglement situé au-dessus de la petite colonne de mercure soulevée.

On peut d'ailleurs, avant de sceller l'étranglement, laisser le tube se mettre en équilibre de température, avec le milieu ambiant, sur la cuve à mercure même. On mesure alors, à l'aide d'un cathétomètre, la différence entre le niveau du mercure dans la cuve et dans le tube.

Cette mesure, comparée à la pression barométrique, permet de calculer la température même du milieu dans lequel le gaz a été puisé, pourvu qu'il n'y ait pas de vapeur d'eau.

Cela fait, on peut soit sceller l'étranglement, soit évacuer le gaz recueilli, en le faisant passer directement dans une éprouvette sur le mercure.

On peut encore, après mesure de la pression, extraire le gaz de ce premier récipient au moyen de la trompe à mercure.

En opérant ainsi, non seulement on analyse ce gaz; mais tout d'abord on contrôle les indications de la pression relatives à la température. En effet, le volume réduit, comparé au volume intérieur du tube (lequel s'évalue aisément d'après la connaissance du poids du tube vide et du poids du tube rempli de mercure), fournit les données nécessaires au calcul exact de la température.

3° *Les gaz contenus dans le sol et la terre arable* peuvent être, puisqu'à de faibles profondeurs, recueillis par aspiration, mais avec des précautions spéciales. On peut, par exemple, pratiquer dans le sol une cavité à une certaine profondeur, la cloisonner avec des planches, la pourvoir d'un drain, ou d'un tas de pierres, et recouvrir le tout de

terre non comprimée; en laissant une communication avec l'extérieur établie par le tube destiné à l'aspiration. On attend 24 heures avant de pratiquer celle-ci, afin qu'une répartition uniforme s'établisse entre les gaz du sol ambiant et ceux de la cavité.

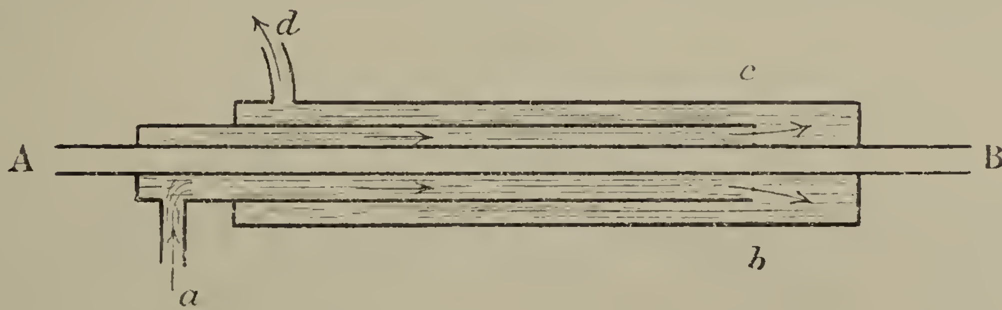
On peut même alors, dans la plupart des cas, remplacer la cavité artificielle par une simple pomme d'arrosoir, reliée au tube aspirateur par un bouchon.

On peut encore agir d'une façon extemporanée, sans pratiquer aucune cavité dans le sol, mais en se procurant un tube métallique creux, terminé en pointe conique et dont la circonférence soit percée de plusieurs rangs de trous au-dessus de la pointe. On enfonce le tube en terre à la profondeur voulue; on attend quelque temps; puis on pratique l'aspiration. Pour plus de certitude, après avoir enfoncé le tube, on le soulève un moment, en le secouant pour dégager les trous de la terre qui les obstrue. Au besoin, on peut même y placer à l'avance un mandrin de bois, que l'on enlève ensuite.

4° Les tubes employés pour *puiser les gaz dans un milieu à très hautes températures* doivent être infusibles à ces températures, c'est-à-dire constitués par du fer, du cuivre, du quartz, de la porcelaine, etc.

Souvent, on prend soin d'en refroidir la partie extérieure, en l'entourant d'un tube de plomb enroulé en spirale, au sein duquel circule de l'eau froide; voire même d'un manchon *abcd* à circulation d'eau.

Fig. 8.



Manchon entouré d'eau.

Dans ces conditions, la vapeur d'eau qui pourrait être contenue dans les gaz chauds se condense en traversant le réfrigérant. Mais alors il est bon de donner une petite pente au tube vers l'extérieur, et d'ajuster sur son extrémité un petit ajutage recourbé par en bas, où cette eau puisse se rassembler, puis être écoulée; suivant la disposition qu'on a coutume d'adopter dans les conduites de gaz d'éclairage.

L'aspiration peut se faire alors par l'intermédiaire d'un long tube capillaire flexible, constitué par du caoutchouc, du plomb, du cuivre,

de l'argent, selon les circonstances et la température de la cavité. On immerge l'extrémité de ce tube vers la partie centrale de la cavité.

5° On procède aussi par aspiration au moyen de la trompe à mercure, pour extraire les *gaz développés aux dépens de corps gazeux, solides et liquides contenus dans des tubes de verre, ou de quartz fondu, scellés à la lampe.*

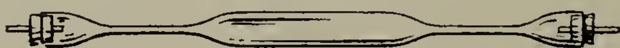
§ 2. — *Le gaz étudié est recueilli dans un récipient intermédiaire entre la capacité qui le renferme et l'aspirateur.*

Ce récipient peut avoir une forme quelconque, à la condition de posséder deux orifices, l'un pour l'entrée, l'autre pour la sortie des gaz.

1° Un vase très simple consiste dans un tube pourvu de deux robinets de verre soudés, ou de robinets de métal fixés sur monture. On ajuste ce tube sur le trajet et l'on poursuit le dégagement gazeux jusqu'à ce que l'air contenu dans ce tube ait été éliminé par le dégagement gazeux : ce que l'on vérifie au besoin en analysant un échantillon prélevé au delà. A ce moment on ferme les robinets.

2° Au lieu de recourir à deux robinets, il est plus simple encore d'employer un tube pourvu de pointes effilées et susceptibles d'être scellées à la lampe. A cet effet, on prend un tube de verre mince, du diamètre des tubes à essais, on en coupe une certaine longueur de 20^{cm^3} à 25^{cm^3} environ; on y pratique à la lampe deux étranglements, précédés chacun d'une partie ouverte en forme d'entonnoir.

Fig. 9.



On ajuste sur chacun de ces entonnoirs un bouchon muni d'un bout de tube à dégagement gazeux et l'on dispose le tout sur le trajet du gaz aspiré. Quand le tube est rempli de gaz pur, on ferme à la lampe les deux effilures.

Ce procédé est très pratique. Mais il ne peut être employé que pour des gaz non décomposables par la chaleur rouge, à laquelle ils sont exposés dans l'effilure, au moment où on la scelle. Il est inapplicable aux mélanges susceptibles de détoner. Voici comment on procède alors :

3° Pour les gaz décomposables par la chaleur, on peut déposer à l'avance, à côté de chaque effilure, une boulette de cire fusible sous l'influence d'une température peu élevée : cire molle ou paraffine, ou

plutôt cire dure. Après remplissage, on incline le tube, de façon que la boulette recouvre l'orifice et on la fond à une très douce chaleur; puis on exécute la même opération sur l'autre effilure.

4° Dans les cas où le tube est destiné à être chauffé ensuite au sein d'une étuve ou d'un bain d'huile, on opère l'obturation soit avec un peu de plâtre fin humecté, soit avec un grain d'étain, fusible à 233°, ou avec un grain de plomb fusible à 325°.

5° S'agit-il d'un mélange explosif, on introduit séparément l'un des composants dans un tube de verre que l'on scelle et qu'on loge dans un tube enveloppant, que l'on étrangle comme ci-dessus et que l'on remplit avec le second gaz, les deux gaz étant dans un rapport de volume déterminé (*voir* plus loin, p. 26); puis on le ferme à son tour à la lampe, et l'on brise le tube intérieur, à l'aide de secousses ménagées.

Fig. 10.



Tube renfermant un mélange explosif.



CHAPITRE III.

DÉPLACEMENT.

La méthode la plus généralement usitée dans les laboratoires pour recueillir et analyser les gaz est celle du déplacement du contenu initial d'un vase destiné à les renfermer définitivement; ce vase étant rempli préalablement par de l'air ou un autre gaz; ou bien par de l'eau, du mercure, ou tout autre liquide. Examinons les divers cas qui peuvent se présenter.

§ 1. — *Déplacement d'un gaz par un autre gaz.*

Soit, par exemple, le déplacement de l'air par un gaz que l'on se propose de récolter. Parlons spécialement d'un gaz très soluble dans l'eau et dans la plupart des liquides usuels, tel qu'un hydracide gazeux; ou bien un gaz qui attaque les liquides, tel que le chlore, le gaz hypoazotique, gaz également actifs sur le mercure; les gaz iodhydrique et bromhydrique sont dans ce dernier cas.

Pour récolter de semblables gaz et les conserver à l'état de pureté, on a recours à la méthode du déplacement.

1° A cet effet, on prend un flacon à col étroit, ou mieux un tube fermé par un bout, ou bien encore un ballon. L'extrémité du tube ou le col de ballon doivent être étranglés, de telle sorte qu'ils se trouvent surmontés d'un entonnoir formant corps avec l'étranglement. On sèche ce vase avec soin à l'étuve, par aspiration d'air sec au besoin.

Cela fait, on fait arriver le gaz étudié, débité par un appareil convenable, de telle façon qu'il pénètre dans le col du flacon, dans celui du ballon, ou du tube récipient, au moyen d'un tube à gaz terminé lui-même par une mince effilure.

On y fait passer un courant du gaz étudié, jusqu'à déplacement complet de l'air intérieur : ce que l'on apprécie par l'usage; ou plus rigoureusement, en ajustant sur l'orifice de l'entonnoir un bouchon

à deux trous. Par l'un pénètre le gaz, par l'autre l'air sort d'abord, puis l'excès du gaz. On les recueille au dehors sur la cuve à mercure,

Fig. 11.



ou sur l'eau, ou même dans un second récipient pareil, et l'on en vérifie la pureté à l'aide d'un absorbant convenable.

Le récipient une fois bien rempli de gaz pur, on soulève doucement le bouchon avec le tube effilé intérieur en continuant le courant et l'on scelle aussitôt l'étranglement à la lampe.

Si l'on a rempli ainsi un flacon bouché à l'émeri, on le ferme, toujours sans interrompre le courant, avec un bouchon enduit de vaseline, comme il sera dit au Chapitre relatif à la conservation des gaz.

2° Le tube récipient a été dessiné ici, l'entonnoir en haut : en effet, c'est ainsi que l'on opère pour les gaz plus denses que l'air : chlore, hydracides, acide carbonique. Mais, si l'on voulait récolter un gaz plus léger, tel que l'hydrogène ou le formène, il faudrait retourner le tube, la partie hémisphérique fermée en haut, l'entonnoir ouvert en bas, pour faciliter le déplacement de l'air.

3° Quand il s'agit de certains gaz incompatibles avec l'air, tels que le bioxyde d'azote, l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, l'hydrogène silicé, on prend soin de remplir à l'avance le récipient, flacon ou tube, avec de l'acide carbonique.

4° Le bouchon même par lequel on peut fermer l'orifice du tube, s'il est en liège, est susceptible d'être attaqué par le chlore, faiblement d'ailleurs, mais beaucoup plus énergiquement par les acides bromhydrique et iodhydrique, etc. Dans ce cas, on l'enduit à l'avance de paraffine fondue.

§ 2. — *Méthode de déplacement spéciale.*

Voici une méthode de déplacement qui peut être employée pour déterminer la dose relative d'un gaz au sein d'un mélange contenu dans une capacité, où l'on ne veut introduire aucun liquide : telle qu'une grande cloche ou un récipient quelconque, communiquant par un petit orifice avec l'atmosphère.

On y détermine l'aspiration du gaz étudié, soit au moyen d'un petit vase vide, soit par l'écoulement d'un certain volume d'eau débité par un aspirateur. On fait ainsi passer dans les appareils absorbants un volume déterminé, puisé dans la capacité, volume constituant une très petite fraction du volume total qu'elle renferme; ce volume total n'étant modifié que dans une faible proportion par cette aspiration. On connaît d'ailleurs le rapport exact entre le volume extrait et le volume total.

Dès lors l'analyse de la faible dose ainsi extraite indique la composition même du mélange renfermé dans la capacité, sans qu'il soit indispensable de faire porter l'absorption sur le volume total; comme il serait nécessaire pour un mélange renfermant des traces d'acide chlorhydrique, dans lequel on verserait l'eau contenue dans un flacon (gaz volcaniques par exemple). On a d'ailleurs ainsi l'avantage de ne faire subir aucune altération aux substances renfermées dans la capacité principale : altération qui serait nuisible par exemple à la végétation d'une plante cultivée sous une cloche, et en général pour toute réaction spéciale effectuée sous cette cloche.

Pour les mélanges explosifs, il convient d'enfermer d'abord l'un des deux composants séparément dans un tube jaugé jusqu'au point de l'étranglement, de façon à en connaître la capacité. On le remplit par le procédé actuel, ou par tout autre, et l'on ferme à la lampe. Cela fait, on prépare un tube un peu plus large, en le pourvoyant d'abord d'un étranglement à une extrémité ou bien en l'y fermant (*voir* plus haut la figure 10). Puis, par l'orifice large de l'autre extrémité, on introduit le premier tube tout scellé; on étrangle ensuite à la lampe le tube enveloppant, avec la précaution d'y réserver un espace intérieur libre (déduction faite de l'espace occupé par le tube intérieur), dont la capacité réponde à peu près au volume probable du second gaz, et même soit un peu plus grande. On étrangle alors le tube enveloppant, au-dessous de l'orifice libre, et l'on jauge son contenu jusque vers le centre de l'effilure étranglée, à l'aide d'une burette graduée pleine d'eau, ou autrement.

On vide le tube de l'eau qu'on y a introduite, on le sèche avec pré-

caution. Puis par tâtonnement, au moyen de la lampe, on ramène, s'il y a lieu, la capacité libre du tube enveloppant à un rapport donné avec celle du tube intérieur.

On remplit alors par déplacement avec le second gaz le tube enveloppant; puis on en scelle à la lampe l'effilure.

Enfin, à l'aide de secousses ménagées, on brise le tube intérieur et l'on opère ainsi le mélange des gaz dans un espace scellé d'avance à la lampe.

Ces tours de main sont fort délicats; ils ont paru valoir la peine d'être décrits. Ils m'ont servi dans diverses opérations et notamment pour mesurer au sein d'un calorimètre la chaleur dégagée par la réaction du bioxyde d'azote sur l'oxygène, ces deux gaz étant employés en rapports successifs de volume (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI, p. 162-169, 1875).

§ 3. — *Déplacement d'un liquide par un gaz. — Mercure.*

Dans la plupart des cas, les gaz destinés à l'analyse sont recueillis par le déplacement d'un liquide. Pour les analyses rigoureuses, c'est presque toujours le mercure qui est employé, à cause de son inaltérabilité par la plupart des gaz. L'emploi de la cuve à mercure devant être décrit en détail dans un autre Chapitre, on se bornera à dire ici que l'on recueille sur le mercure les gaz, au moyen d'éprouvettes retournées, l'extrémité close en haut. On sait que le mercure est susceptible d'y être soutenu jusqu'à la hauteur de $0^{m},760$ par la pression atmosphérique.

On engage l'extrémité recourbée du tube à dégagement au-dessous de l'éprouvette, à une profondeur aussi faible que possible. Les gaz s'y élèvent bulle à bulle, en raison de leur faible densité relative.

La paroi de ces éprouvettes doit avoir une certaine épaisseur, afin qu'elles puissent résister aux chocs et oscillations modérés du mercure, lesquels brisent aisément les minces parois de verre, en raison de la grande masse du métal résultant de sa densité.

On emploie aussi des flacons de verre au même usage que les éprouvettes. Cependant, au delà d'une capacité de 300^{cm^3} à 400^{cm^3}, les flacons deviennent difficiles à manier, en raison du grand poids de mercure soulevé. Sur une cuve bien construite, on peut encore manier sans trop de peine des flacons d'un litre.

Rappelons ici que le mercure est attaqué par un certain nombre de gaz, tels que chlore et oxydes de chlore, ozone, gaz hypoazotique, acide iodhydrique; et, plus lentement, acides bromhydrique, sélén-

hydrique, etc. : ce qui exclut son usage pour la préparation et la conservation de semblables gaz.

Quoi qu'il en soit, l'emploi de la cuve à mercure est fort utile pour l'étude des gaz contenus dans les tubes scellés à la lampe, si fréquemment employés afin de produire des réactions à haute température, et surtout si elles exigent une pression considérable et un temps notable. En fermant ces tubes, on a soin de les étirer à une extrémité en pointe fine, aussi fine qu'on puisse le faire, sans que le maniement en devienne trop délicat.

Pour ouvrir de tels tubes, on peut chauffer avec précaution, dans une flamme, la pointe effilée. Dès que le verre se ramollit, l'action de la pression intérieure produit une très fine soufflure, par laquelle le gaz se dégage.

On transporte aussitôt ce tube dans la cuve à mercure et l'on en introduit la pointe sous une éprouvette, dans laquelle on recueille le gaz. On peut encore conduire le gaz dans l'éprouvette par un tube étroit de caoutchouc, ajusté sur la pointe.

En raison des fuites entraînées par les manipulations précédentes, dans les expériences précises où il importe de ne rien perdre, il est préférable, après réaction accomplie, d'introduire le tube scellé sous le mercure, la pointe close en l'air, au sein d'une éprouvette remplie de ce métal, de l'y glisser doucement et de casser la pointe effilée dans l'éprouvette même, par un choc ménagé avec prudence. On peut ainsi mesurer exactement le volume dégagé.

Cependant, les tubes étant susceptibles de faire explosion à ce moment, dans le cas où ils contiennent un gaz comprimé fortement, il faut alors prendre soin d'entourer l'éprouvette d'un linge épais, afin de prévenir les projections de verre et de mercure et les blessures de l'opérateur.

Dans tous les cas, il est essentiel de rappeler que le maniement des tubes scellés de ce genre exige beaucoup de prudence. On trouvera les détails concernant ce genre d'expériences dans mes Mémoires relatifs à l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique [1].

§ 4. — *Déplacement d'un liquide par un gaz. — Eau.*

1° Ce procédé s'emploie très simplement et sans artifice spécial lorsque l'on veut recueillir un gaz dans une atmosphère illimitée : soit à l'air libre, soit dans une cavité souterraine, soit dans une chambre

---

(1) Voir mon Ouvrage : *Les carbures d'hydrogène*, t. III, p. 40 à 57.

ou capacité où l'on ne peut pénétrer. Il suffit d'y porter un ballon ou un flacon plein d'eau, à la main, ou au bout d'une perche, et de le déboucher directement s'il est à portée; ou bien, dans tous les cas, à l'aide de quelque engin intermédiaire, l'orifice étant placé à la partie inférieure du vase.

L'eau s'écoule et elle est remplacée par les gaz de la cavité. On rebouche le flacon, avant de le ramener à soi. Le bouchon doit avoir été graissé à l'avance.

Aussitôt ramené, on essuie extérieurement l'orifice et l'on enduit les parties extérieures du col et du bouchon avec du suif ou de la vaseline.

Ce procédé fournit des gaz saturés de vapeur d'eau. Il n'est applicable que si l'atmosphère étudiée ne renferme pas de gaz très solubles dans l'eau, tels que les gaz chlorhydrique, sulfhydrique, ammoniac, ou même l'acide carbonique.

2° On a recours à un procédé analogue pour recueillir les gaz qui se dégagent spontanément des eaux de marais, ou des sources d'eau minérale.

Dans ce cas on remplit des bouteilles ou flacons sur place, avec ces eaux elles-mêmes. On les retourne un peu au-dessous de la surface même de la masse liquide; et l'on introduit dans le col l'extrémité d'un entonnoir renversé, où se réunissent les bulles gazeuses dégagées par les eaux étudiées.

Dès que le flacon est plein de gaz, on enlève l'entonnoir; on bouche le flacon ou la bouteille, avec les mêmes précautions que ci-dessus.

Si le bouchon est en liège, on le recouvre alors extérieurement, ainsi que le col, de cire à cacheter fondue. Pendant ce temps, on remplit de gaz une seconde bouteille, etc.

On a soin de mesurer la température de l'eau et la pression barométrique, au moment de ces prises d'eau et de gaz; surtout quand il s'agit d'eaux minérales.

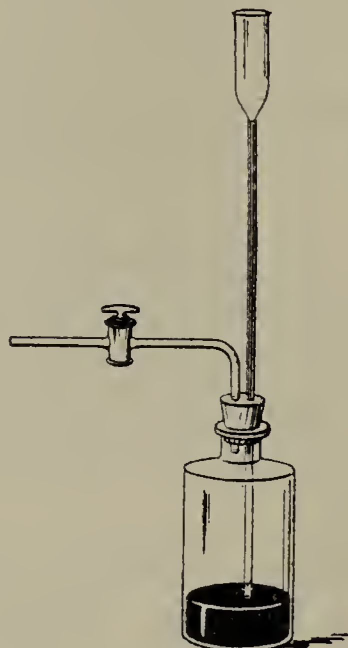
3° Signalons encore la construction d'un petit gazomètre à mercure, d'une capacité d'un demi-litre à un litre, susceptible d'être employé pour recueillir ou débiter des gaz rares ou autres, dans certains cas, tels que les expériences thermochimiques.

Ce gazomètre (*fig.* 12) est constitué par un flacon pourvu d'un bouchon de caoutchouc à deux ou trois trous, recevant chacun un tube, sans entonnoir soudé. On peut le remplir d'un gaz introduit en déplaçant l'air.

Mais il est préférable de procéder autrement, surtout si l'on veut éviter toute déperdition d'un gaz précieux, ou dangereux à respirer. A cette fin, on enlève le bouchon et on le met à part avec ses tubu-

lures : puis on remplit le flacon de mercure sur la cuve à mercure, et l'on y introduit, toujours sur la cuve, le gaz étudié.

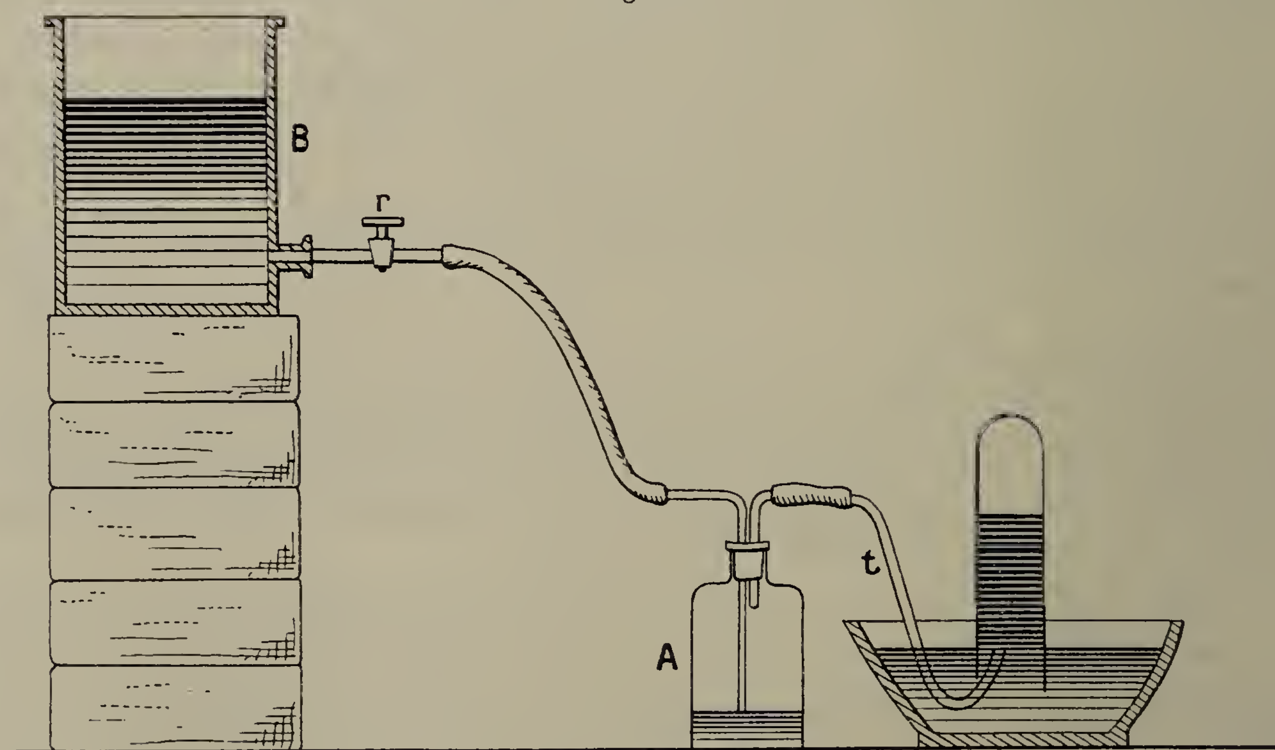
Fig. 12.



Petit gazomètre à mercure avec entonnoir effilé mobile.

On enfonce ensuite dans la cuve le bouchon, muni de ses tubes, de façon à les remplir entièrement de mercure, et on le fixe sur le col du flacon. Enfin on ajuste deux petits bouchons de caoutchouc pour clore les orifices des tubes.

Fig. 13.



Toutes ces opérations doivent être faites toujours en maintenant bouchon et tubes entièrement immergés sous le mercure.

On retourne alors le flacon tout armé et on l'enlève.

Il est ainsi rempli de gaz et disposé pour les expériences. Il suffit, en effet, de déboucher le tube de sûreté, d'y placer un petit entonnoir mobile, à longue effilure; d'ajuster, sur le tube de sortie, les robinets et les tubes capillaires, destinés à conduire le gaz au point élu pour l'expérience.

On verse alors dans l'entonnoir du mercure à l'aide d'une fontaine, ou d'une ampoule à robinet, le débitant goutte à goutte, en évitant avec soin l'entraînement des bulles d'air. En même temps, on ouvre le robinet posé sur le tube de sortie.

La figure 13 indique comment on peut se servir en sens inverse du petit gazomètre, en en déplaçant le gaz par un écoulement de mercure et en le faisant passer dans une éprouvette.

4° *Cuves à eau.* — On employait autrefois dans les cours de Chimie une grande cuve à eau, destinée à la récolte et à la manipulation des gaz. Elle convient, en effet, pour exécuter certaines expériences qui exigent des volumes de gaz considérables, renfermés dans de grandes cloches. Mais ce genre d'expériences a peu d'applications dans l'analyse actuelle des gaz. Aussi les grandes cuves à eau, profondes et munies de planchettes avec trous et entonnoirs sous-jacents, ont-elles été aujourd'hui à peu près bannies des laboratoires. Elles sont encombrantes, et leur remplissage exige des volumes d'eau considérables, lesquels sont salis rapidement par l'emploi des réactifs alcalins, et acides, des sels métalliques, etc.

Il est de beaucoup préférable de remplacer la cuve à eau par de grandes terrines, de 8 à 10 litres, que l'on dispose d'une façon extemporanée, sur une table ou sous une hotte, à toute place voulue. On remplit les terrines avec de l'eau propre et au besoin avec de l'eau distillée, que l'on renouvelle après chaque série d'analyses. On dépose, au fond de l'eau de la terrine, les entonnoirs, éprouvettes, flacons et autres petits appareils usités dans ces analyses.

L'emploi des cuves à eau dans les analyses gazeuses rigoureuses est très limité : d'une part, parce que l'eau dissout abondamment un grand nombre de gaz; et, d'autre part, parce que les gaz peu solubles, tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, les carbures forméniques, etc. sont bientôt souillés par les échanges gazeux entre la capacité remplie des gaz analysés et les gaz atmosphériques dissous dans l'eau des cuves.

En outre, les alcalis employés pour absorber les gaz acides se diffusent dans les cuves et entravent la suite des analyses. La plupart des réactifs absorbants (acide sulfurique concentré. chlorure cuivreux

acide ou ammoniacal, etc.) ne peuvent être employés sur l'eau. Enfin cette eau transforme les gaz secs en gaz saturés de vapeur d'eau : ce qui présente des inconvénients multiples. Cependant la cuve à eau est indispensable dans l'analyse des carbures d'hydrogène par le brome, ou par l'acide azotique, réactifs qui attaquent le mercure.

Ce genre d'analyses mis à part, et en raison de ces inconvénients et difficultés, les analyses rigoureuses doivent toujours être exécutées sur la cuve à mercure.

5° *Liquides divers.* — On emploie rarement des liquides autres que le mercure ou l'eau pour recueillir les gaz par déplacement. Cependant on fait quelquefois usage pour des applications spéciales d'autres liquides, tels que :

L'eau salée est réputée pour exercer une action dissolvante moins énergique. En réalité, c'est là une illusion, du moins au degré de dilution pratique de cette liqueur;

L'huile, dont l'action dissolvante est aussi plus lente, quoiqu'en réalité plus notable que celle de l'eau au bout d'un certain temps dans la plupart des cas : contrairement aux anciennes opinions reçues, à une époque où l'on mettait une couche d'huile à la surface de l'eau;

L'alcool, l'essence de térébenthine sont usités dans des cas exceptionnels. Mais ces liquides dissolvent l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, à plus forte dose que l'eau.

6° L'acide sulfurique concentré est employé quelquefois pour recueillir des gaz trop solubles dans l'eau, ou susceptibles de la décomposer plus ou moins vite, le chlore en particulier. Dans un semblable liquide, il est clair que l'on ne peut y plonger ni les mains, ni les instruments.

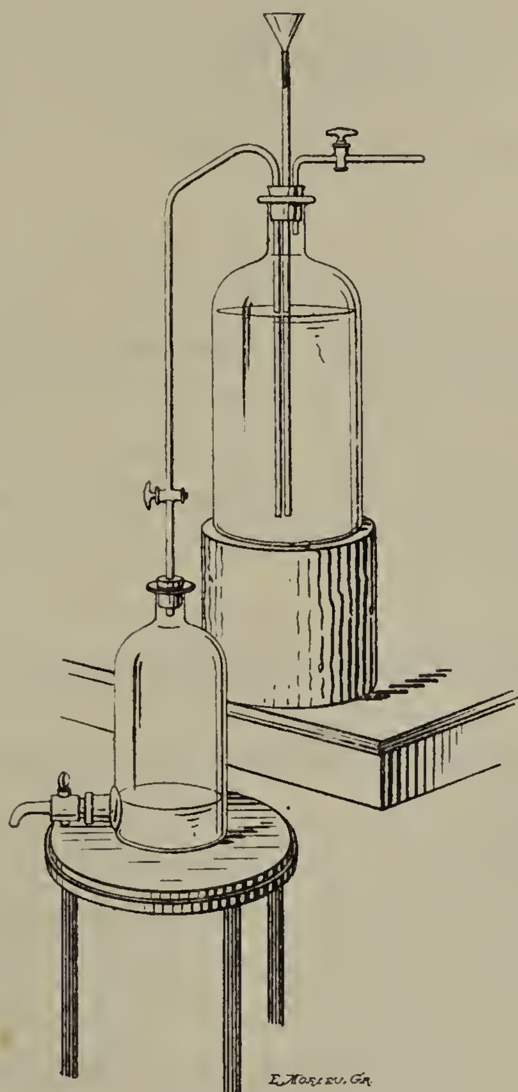
On le met en œuvre, par exemple, en en remplissant un grand flacon de verre de 8 à 10 litres, pourvu d'un bouchon de verre (ou de liège fortement paraffiné) percé de quatre trous. Par l'un pénètre un tube destiné à amener le chlore pur. Il est pourvu d'un robinet de verre soudé.

Par un autre tube en forme de siphon, pourvu d'un robinet de verre à sa partie inférieure, on fait écouler (dans un flacon spécial disposé au-dessous) l'acide déplacé par le chlore, lequel pénètre par le petit tube supérieur. Le tube à siphon peut être remplacé par un robinet de verre, soudé à la partie inférieure du flacon.

L'acide ainsi écoulé est conservé dans un flacon, que l'on rebouche aussitôt à l'émeri.

Ce gazomètre à chlore ainsi rempli, on peut débiter le gaz par le petit tube supérieur, en versant dans le flacon de l'acide sulfurique

Fig. 14.



Gazomètre à acide sulfurique.

concentré par la tubulure centrale, pourvue à cet effet d'un petit entonnoir mobile.

On a cru devoir décrire ici le gazomètre à acide sulfurique, parce qu'il peut être regardé comme le type des gazomètres à liquides spéciaux, employés à l'abri du contact de l'air.

7. De tels gazomètres peuvent être remplacés avantageusement, dans le cas du chlore et analogues, par les récipients métalliques renfermant ces gaz liquéfiés, que l'on trouve aujourd'hui dans le commerce; bien entendu à la condition d'en régler convenablement le débit.

CHAPITRE IV.

DISSOLUTION.

La méthode de la dissolution est surtout employée dans deux cas :

1° Lorsqu'on veut emmagasiner sous un faible volume une quantité de gaz considérable pour la régénérer plus tard ;

2° Lorsqu'on veut récolter et accumuler un gaz contenu en petite quantité dans un mélange.

§ 1. — Emmagasinage et séparation d'un gaz.

(1). Cette méthode est appliquée aux gaz *très solubles* dans un dissolvant, l'*eau* d'ordinaire.

Tel est l'artifice courant dans la fabrication des eaux gazeuses, au cours de laquelle, dans un volume donné d'eau pure, on dissout, à l'aide de la compression, plusieurs fois son volume d'acide carbonique. Il suffit dès lors de prendre une bouteille à siphon, fournie par le commerce, d'adapter à son orifice un tube à dégagement, puis d'ouvrir peu à peu le robinet. L'acide carbonique se dégage aussitôt, expulse l'air du tube, et il peut être : soit recueilli librement au dehors, soit dirigé dans un récipient contenant la substance sur laquelle on se propose de le faire réagir.

Par le même procédé, on dissout le gaz ammoniac au sein de l'eau, où il est extrêmement soluble, puis on le redégage en portant à ébullition cette eau dans un ballon muni d'un tube à dégagement.

De même l'éther méthylique (oxyde de méthyle) dissous dans l'eau.

On recueille ces gaz sur la cuve à mercure.

Ce procédé est aussi fort commode pour emmagasiner l'oxyde de carbone, le gaz acétylène, ou le gaz hydrogène phosphoré, au sein d'une *solution concentrée de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique*. On sature cette solution avec le gaz convenable et l'on garde la liqueur en vase clos, en n'y laissant pas pénétrer l'air. Il suffit de la faire bouillir au moment voulu pour redégager le gaz.

L'opération s'exécute avec un simple ballon, muni d'un tube à

dégagement, qui débite le gaz dans des éprouvettes, ou dans des flacons placés sur la cuve à mercure. On rejette les premières parties, qui contiennent l'air du col du ballon et du tube à dégagement.

On peut se servir du même procédé, en employant *l'alcool absolu* au lieu d'eau, pour récolter les gaz hydrocarbonés à poids moléculaire un peu élevé, tels que les hydrures de propyle (propane) et de butyle (butane), le propylène, les butylènes; ou bien encore l'éther méthylchlorhydrique.

Dans tous les cas, il convient de ne pas oublier que le gaz recueilli est souillé par la vapeur dégagée du dissolvant, eau, alcool, acide chlorhydrique, etc. Cette vapeur doit être éliminée ensuite à l'aide d'agents appropriés.

(II). La même méthode peut être employée pour récolter les gaz peu solubles dans l'eau ou dans l'alcool, tels que l'oxygène, l'azote, l'acide carbonique, etc.; mais c'est à la condition de mettre en œuvre un dissolvant absolument purgé d'air. On indiquera plus loin les précautions nécessaires pour obtenir cette purge. On fait passer ensuite le gaz étudié à travers un volume un peu notable du dissolvant.

Pour régénérer les gaz dissous, on fait bouillir la liqueur dans un ballon muni d'un tube à dégagement et complètement rempli. Le bouchon ne doit pas être débordé à sa partie inférieure par le tube, afin d'écarter l'existence d'un espace nuisible. A son autre extrémité, le tube est recourbé sur la cuve à mercure. En enfonçant le bouchon dans le col du ballon, le liquide qu'il déplace, remonte dans le tube à dégagement et en chasse l'air.

Cela fait, on chauffe l'eau lentement et avec précaution : le gaz dissous se dégage peu à peu, avec les premières bulles de vapeur d'eau; le tout entraîne quelques centimètres cubes de liquide et passe dans l'éprouvette sur la cuve à mercure. On met à part, ou l'on rejette ce premier liquide saturé. En réglant l'ébullition, il est facile de récolter ensuite le gaz pur, avec une proportion de liquide entraîné beaucoup plus faible.

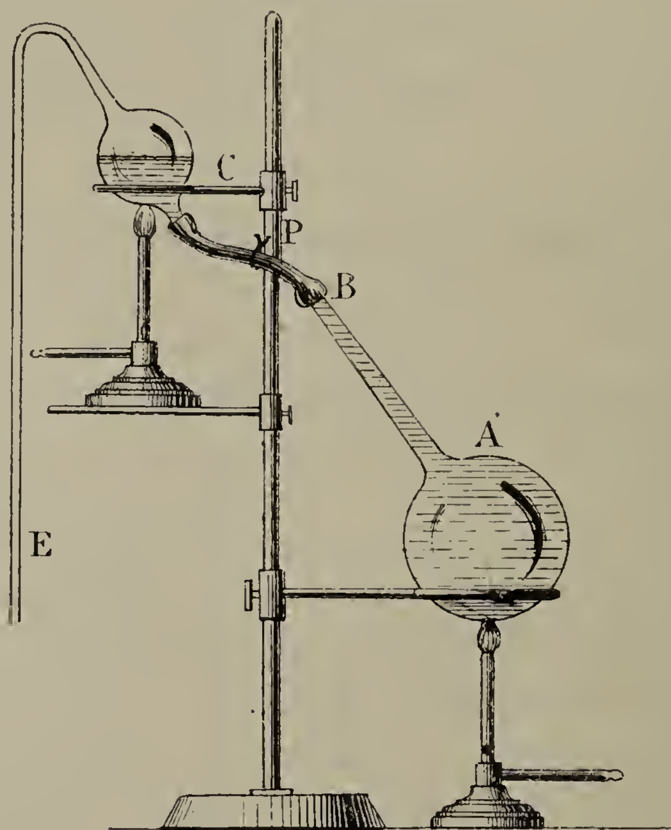
Cependant ce mode de procéder présente divers inconvénients : le ballon étant entièrement plein de liquide, ainsi que le tube abducteur, l'ébullition se produit plus ou moins difficilement, et, comme il vient d'être dit, une certaine quantité de liquide passe forcément dans l'éprouvette, en redissolvant une partie du gaz qui s'y est déjà rassemblé.

On évite en grande partie ces inconvénients, en opérant comme il suit : le ballon entièrement rempli d'eau est relié, par un caoutchouc

épais B, muni d'une pince P, à un renflement C; ce renflement est en partie rempli avec la même eau. Il est suivi d'un tube coude, aboutissant à une éprouvette placée sur la cuve à mercure.

On fait d'abord bouillir l'eau du récipient C (la pince P étant serrée). Tout l'air étant chassé de la boule et du tube EF, on desserre la pince, on fait bouillir la masse principale de liquide en A et l'on recueille le gaz qui s'en dégage sur le mercure.

Fig. 15.



(111). On peut encore opérer en faisant le vide à froid au-dessus du liquide qui renferme le gaz dissous. Mais il convient alors d'employer des ballons assez épais pour ne pas être écrasés par la pression atmosphérique.

On les met en communication avec une pompe, ou avec une trompe à eau, ou mieux à mercure (p. 15), par l'intermédiaire d'un robinet à trois voies, en verre ou en métal.

On fait d'abord et séparément le vide dans le récipient destiné à recevoir le gaz. La petite quantité de liquide entraînée au début de l'opération peut être comme ci-dessus recueillie dans une capacité intermédiaire et séparable.

Le vide une fois produit dans ces conditions, le dégagement gazeux continue soit de lui-même, soit avec le concours d'une douce chaleur; pourvu que la capacité du récipient qui le reçoit soit assez considérable par rapport au volume du gaz dégagé, pour que la tension résul-

tante ne devienne pas trop notable. Quand on juge la proportion de gaz recueilli suffisante, on sépare ce récipient (muni de son robinet que l'on clôt).

On peut alors soit le porter sur la cuve à mercure, où on le rouvre;

Soit extraire le gaz purifié qu'il contient, à l'aide de la trompe à mercure, qui sert d'intermédiaire pour le transférer sur la cuve à mercure.

En tout cas, il faut ensuite se débarrasser de la vapeur du dissolvant par des agents convenables.

(IV). Au lieu de faire bouillir le liquide qui joue le rôle de dissolvant, en ayant recours à la chaleur ou au vide, il est souvent plus commode de déplacer à froid le gaz dissous, au moyen d'un autre gaz.

Cet artifice est utile, par exemple, pour déplacer l'azote et l'oxygène dissous dans le vin, sans altérer ce liquide par l'action de la chaleur. De même l'oxygène dissous dans l'essence de térébenthine : l'intervention de la chaleur risquerait de le faire entrer en combinaison avec ce carbure d'hydrogène. De même l'oxygène contenu dans l'urine, etc. A cet effet on se sert d'ordinaire du gaz acide carbonique.

On en prépare un certain volume, et sur une portion de ce volume on en vérifie la pureté absolue; c'est-à-dire l'absorption *totale* au moyen de quelques gouttes de potasse très concentrée.

Cela fait, on introduit un certain volume du liquide qui renferme le gaz dissous, 200^{cm^3} par exemple, dans un flacon d'un demi-litre, complètement rempli, retourné sur la cuve à mercure; sans agiter ledit liquide au contact de l'air ambiant et en évitant autant que possible le contact.

D'autre part, on introduit dans un autre flacon 400^{cm^3} environ de gaz carbonique pur et l'on fait passer dans ce flacon le liquide précédent, par parties successives. On agite vivement pendant quelques instants, après chaque addition; le système étant ramené chaque fois au voisinage de la pression atmosphérique. Il reste finalement dans le dernier flacon la moitié environ du gaz carbonique non dissous. Or ce volume renferme sensiblement la totalité de l'air ou de l'azote ou de l'oxygène, dissous primitivement dans le liquide étudié.

On sépare la partie gazeuse de la partie liquide, à l'aide de tours de main et d'appareils convenables : pipettes ou systèmes de transvasement (*voir* plus loin).

Puis l'on traite ce gaz par quelques gouttes de potasse concentrée. L'acide carbonique est dissous; tandis que l'azote, ou l'oxygène dégagé du vin (ou de l'essence de térébenthine) subsiste à l'état libre.

En opérant ainsi, il ne reste plus dissoute dans le liquide primitif qu'une très petite fraction du gaz qui y était contenu à l'origine : ce que l'on peut vérifier, en réitérant les mêmes épreuves sur le liquide résiduel.

Cette méthode de déplacement, appliquée à la récolte des gaz peu solubles, est plus sûre que l'ébullition; laquelle, je le répète, risque souvent d'altérer la composition des gaz dissous, surtout s'ils contiennent de l'oxygène en présence d'une matière organique.

(V). On peut appliquer la même méthode en sens inverse à la récolte des gaz plus solubles, contenus dans un liquide, pourvu que cette solubilité ne soit pas excessive : tel, par exemple, l'acide carbonique dissous dans l'eau. On opère au début comme il vient d'être dit.

Mais, cette fois, on fait agir sur la dissolution aqueuse son volume d'azote (ou d'air), c'est-à-dire, et plus exactement, une proportion telle que le volume final des gaz restant non dissous soit à peu près égal au volume du liquide coexistant à ce moment.

Dans ces conditions, d'après les lois connues relatives à la solubilité des gaz, la moitié environ de l'acide carbonique dissous primitivement sera dégagée dans l'espace resté libre; une petite quantité d'air étant entrée en dissolution. Le rapport exact entre les quantités respectives de chaque gaz dissous peut être calculé, comme il sera dit plus loin, d'après la connaissance de leurs coefficients de solubilité à ce moment (à la température à laquelle on opère). Sans faire ce calcul d'ailleurs, le résultat qualitatif de la séparation sera sensiblement celui qui vient d'être signalé.

Toutes les fois que les coefficients de solubilité du gaz dissous et du gaz employé pour le déplacer sont fort différents, la méthode qui vient d'être décrite peut être appliquée à la reconnaissance et à la séparation approximative des gaz neutres; les gaz les plus solubles étant isolés d'un côté et les gaz moins solubles de l'autre. Il serait trop long d'entrer ici dans ce détail : mais on trouvera cette méthode exposée longuement, comme théorie et comme pratique, dans mon Ouvrage sur *Les carbures d'hydrogène,* t. III, p. 59 à 79.

§ 2. — Accumulation d'un gaz contenu en petite quantité dans un mélange.

La récolte d'une petite quantité de gaz, contenue dans un volume notable d'un autre gaz, peut être exécutée dans certains cas, en ayant recours à une dissolution, liqueur qui dissolve le premier gaz, et qui

soit susceptible de le régénérer à l'état pur, après l'avoir absorbé chimiquement.

(I) Citons comme exemple la préparation de l'acétylène, dans la réaction de la chaleur rouge sur les gaz hydrocarbonés. On emploie à cet effet du chlorure cuivreux ammoniacal (mêlé de chlorhydrate d'ammoniaque).

Le volume du liquide doit être assez considérable; un demi-litre, par exemple, ou un litre, si l'on veut préparer un volume notable d'acétylène.

On met en œuvre un vase tel que celui de la figure 16, dans le cas où le volume de la liqueur ne dépasse pas 300^{cm^3}.

Fig. 16.



Sinon le bouchon doit être en liège, adapté à un simple flacon à deux tubulures.

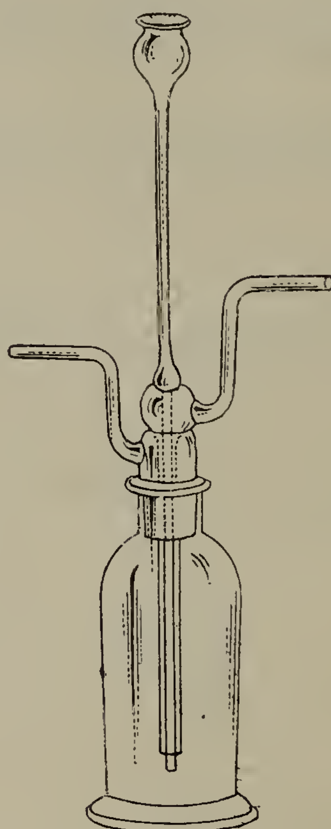
La liqueur susdite absorbe les plus légères traces d'acétylène, en formant un précipité rouge d'acétylure cuivreux. On accumule le précipité; on le lave ensuite rapidement, par décantation avec de l'eau pure; on l'isole humide; puis on le traite par l'acide chlorhydrique concentré, *à dose ménagée* et sans excès notable; bien entendu avec le concours de la chaleur.

L'acétylène est ainsi isolé des autres gaz pyrogénés, puis régénéré par ébullition.

On pourrait opérer de même pour récolter des traces d'hydrogène sulfuré, en les récoltant au sein d'une dissolution de potasse, puis en les précipitant à l'état pur sous forme de sulfure de fer, par addition d'une quantité ménagée de sulfate ferreux. Le sulfure de fer sera ensuite décomposé par l'acide chlorhydrique, etc.

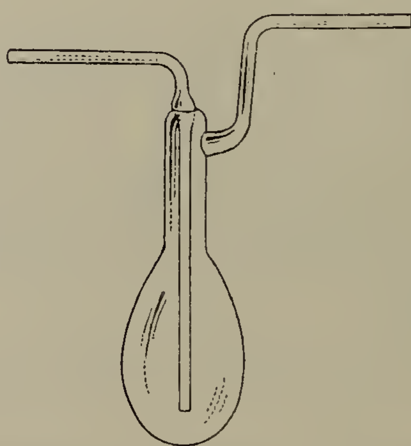
On peut se servir pour ces opérations du flacon de la figure 17, pourvu d'un tube droit et d'un entonnoir soudé, ou d'un entonnoir mobile à pointe effilée, par lequel on versera au besoin l'acide final.

Fig. 17.



(II). De même, suivant un autre artifice, on peut récolter au sein d'un gaz les moindres traces d'acide carbonique, en faisant barboter ce gaz dans une solution de potasse pure; puis on *concentre la liqueur* par évaporation *à l'abri de l'air* et on la traite par un acide concentré.

Fig. 18.



Le vase de la figure 18 convient très bien pour ces opérations.

De même encore une trace d'oxyde de carbone, contenue dans l'air ordinaire, peut être absorbée par le contact suffisamment prolongé de cet air, à chaud et même à froid, avec une solution alca-

line : ce qui réussit non seulement avec un alcali caustique mais même avec un alcali carbonaté, ainsi que je l'ai vérifié. L'oxyde de carbone se change ainsi en formiate.

On concentre ensuite la liqueur et l'on décompose le formiate par l'acide sulfurique concentré, avec le concours de l'échauffement : ce qui régénère l'oxyde de carbone.

Remarquons qu'il s'agit ici d'une condition assez différente des précédentes : car l'action de l'alcali sur l'oxyde de carbone est lente et elle exige à froid plusieurs semaines pour s'accomplir.

Les exemples de ce genre pourraient être multipliés : ils nous conduisent à la méthode des transformations chimiques proprement dites, employées pour récolter les gaz. Mais, avant de résumer les principes de cette méthode, il convient de dire d'abord quelques mots d'une autre méthode, fondée sur des transformations physiques.



CHAPITRE V.

TRANSFORMATIONS PHYSIQUES.

Il s'agit des changements d'état; le gaz pur ou mélangé étant liquéfié, ou solidifié, à l'aide de la pression, aidée au besoin de la réfrigération. On régénère ensuite le gaz, en diminuant la pression, ou en élevant la température.

Cette méthode a pris une grande extension dans ces dernières années, par suite de la fabrication de l'air liquide, lequel constitue un système réfrigérant très énergique et capable de liquéfier la plupart des gaz, au sein d'un récipient immergé dans un bain d'air liquide.

Il suffira d'indiquer ici le principe de cette méthode qui a permis d'obtenir à l'état de pureté l'ozone, l'hydrogène antimonié et divers autres gaz, susceptibles de décomposition spontanée dès qu'ils reviennent à la température ordinaire.

CHAPITRE VI.

TRANSFORMATION CHIMIQUE.

Un gaz peut être récolté et caractérisé par voie de transformation chimique, c'est-à-dire en le changeant en un autre composé plus facile à constater et à mesurer : composé gazeux, liquide ou solide. Cette méthode s'applique aussi bien aux gaz purs, ou abondants dans des mélanges, qu'à des gaz existant seulement à l'état de traces.

1° Soit par exemple un gaz combustible, formé de carbone et d'hydrogène. On le mélange d'oxygène et on le fait détoner dans l'eudiomètre : ce qui le change en gaz acide carbonique et eau liquide (ou gazeuse, si l'on opère à 100°). On remplace ainsi un gaz par un autre (ou deux), dont la proportion relative le caractérise. Des traces de gaz hydrocarbonés peuvent être reconnues et dosées; à la condition de rendre combustible leur mélange avec l'oxygène, en y ajoutant un gaz tonnant, formé d'oxygène et d'hydrogène dans les proportions de l'eau.

On reviendra plus loin en détail sur les méthodes eudiométriques, applicables à ce genre d'analyses; mais il est opportun de les signaler ici en principe.

2° Les moindres traces de gaz hydrocarbonés, mélangés avec l'hydrogène, peuvent être caractérisées sous forme d'acétylure cuivreux, en les changeant en acétylène par l'étincelle électrique.

3° On peut aussi les mélanger d'azote et les changer par le même agent en acide cyanhydrique.

4° Cette méthode générale peut être appliquée sous des formes extrêmement variées et dans une multitude de cas, pour doser les gaz contenus en très petite quantité dans un mélange gazeux : soit en le brûlant (composés sulfurés, phosphorés, etc.); soit en faisant passer directement un volume déterminé de ce mélange à travers un absorbant, tel qu'un oxydant liquide ou solide, un sel métallique, un acide concentré qui polymérise les carbures d'hydrogène, ou tout autre

réactif approprié, renfermé dans un tube à boules de Liebig, ou récipient analogue.

On mesure le volume du gaz primitif : soit en recueillant l'eau débitée par un aspirateur de 20^l à 30^l; soit en employant un compteur à gaz, si l'on veut opérer sur des centaines de litres.

Ces méthodes ont été mises en œuvre effective par différents observateurs pour doser l'acide carbonique, la vapeur d'eau, l'ozone, etc., dans l'atmosphère terrestre, l'hydrogène sulfuré dans des gaz confinés, etc.



SECONDE SECTION.

RÉCIPIENTS.

Cette Section comprend la description des manipulations usitées dans l'analyse des gaz après leur récolte, savoir :

CHAPITRE PREMIER : *Remplissage des récipients vides, ou contenant de l'air, de l'eau, du mercure, etc.*

CHAPITRE II : *Cuves à eau et à mercure, sur lesquelles on opère le remplissage des récipients.*

CHAPITRE III : *Appareils et procédés de purification en général.*

CHAPITRE IV : *Conservation des gaz.*

CHAPITRE V : *Transvasement et mise en contact des liquides et des gaz.*

CHAPITRE VI : *Emploi des réactifs liquides.*

CHAPITRE PREMIER.

REMPLISSAGE.

§ 1. — Récipients vides ou contenant de l'air.

Rappelons d'abord qu'il est nécessaire d'employer des récipients susceptibles de clôture hermétique.

Les récipients employés pour recueillir les gaz dans cette condition peuvent être des ballons de verre, des flacons, des tubes et ampoules de verre, ou de quartz, pourvus de robinets, ou scellés à la lampe; ou même, quand les volumes gazeux sont considérables, des gazomètres métalliques de toute dimension.

On a décrit, dans la Section précédente, les opérations que comporte la récolte des gaz dans ces récipients. On a expliqué, en particulier, comment les récipients vides de toute substance, ou remplis d'air, sont susceptibles d'être remplis par aspiration, ou circulation : opérations seules praticables pour les gaz qui attaquent tous les liquides et le mercure en particulier. Les récipients mis en œuvre doivent être absolument secs et exempts de bulles de mercure.

Rappelons que, lorsqu'on dispose d'un gaz produit en quantités considérables, on procède par circulation et courant continu. Presque toujours le gaz est mis alors en mouvement : soit en le refoulant par une légère pression exercée sur ses récipients primitifs; soit au contraire en l'aspirant, à l'aide d'une pompe ou d'une trompe, placée à l'extrémité des vases destinés à le recueillir.

On peut le recueillir ainsi sans employer ni vide, ni cuve à mercure : par exemple, en remplissant par déplacement des flacons de 300^{cm^3} environ, remplis d'air et séchés à l'étuve, où l'on fait circuler le gaz jusqu'à élimination totale de l'air; ce qui exige une perte de gaz égale à quinze à vingt fois le volume du flacon, dans les conditions ordinaires.

Si l'on opère par refoulement, le col du flacon doit être étroit et il peut être laissé ouvert, dans le cas le plus fréquent, celui où le gaz n'est pas altéré par le contact de l'air.

Si l'on opère par aspiration, le col sera pourvu d'un bouchon muni de deux tubes, dont l'un s'ouvrira immédiatement au-dessous de l'orifice et l'autre au fond du flacon. Celui-ci sera tenu verticalement, le col en haut, toutes les fois que le gaz est plus dense que l'air.

Au contraire, le col est tenu en bas, dans le cas plus rare où le gaz, l'hydrogène par exemple, est moins dense que l'air.

Lorsque l'on juge l'expulsion de l'air initial accomplie, on enlève les tubes qui amènent le gaz et l'on bouche vivement le flacon avec son bouchon. Les bouchons à l'émeri sont les meilleurs; mais il convient de les garnir à leur partie la plus élevée d'une trace de matière grasse, de vaseline par exemple, afin d'en rendre la clôture hermétique.

On dispose dix ou douze flacons de ce genre, ou davantage, suivant les cas. Une fois refermés ou bouchés, la conservation des gaz qu'ils renferment est indéfinie; à moins que ces gaz ne soient altérables spontanément, ou bien que la vaseline ne soit rendue trop fluide par une élévation excessive de la température ambiante.

On vérifie avec soin que la couche de matière grasse interposée forme un parfait miroir, sans fissure, ni interposition de fil, cheveux, poussière quelconque, susceptibles de laisser un passage aux gaz lors des variations de pression extérieure. — La matière grasse doit être également déposée en dehors en excès, de façon à remplir la rainure entre le col et le bouchon. Au contraire, sa proportion interposée à l'intérieur doit être minime et réglée de façon à ne pas y constituer un bourrelet, susceptible d'être attaqué notablement par des gaz, tels que le chlore, ou le gaz iodhydrique.

Dans tous les cas, on place ensuite les flacons remplis à l'abri de la lumière solaire directe, et de préférence dans une armoire close, et dans un lieu où la température n'éprouve que de lentes variations; par conséquent loin des espaces insolés et des foyers calorifiques de toute espèce.

On peut ainsi conserver les gaz indéfiniment; à moins qu'ils ne soient altérables spontanément (hydrogène arsénié, sélénié, etc.); ou bien susceptibles d'attaquer lentement le verre, en formant de l'eau aux dépens des oxydes alcalins et métalliques qui le constituent : ce qui arrive notamment avec le gaz fluorhydrique, le gaz bromhydrique, les fluorures acides, etc.

On constitue ainsi des *collections gazeuses*. Ces flacons devront être pourvus d'étiquettes écrites à la mine de plomb, ou à l'encre de Chine, substances moins altérables que l'encre ordinaire dans l'atmosphère des laboratoires. On prend soin d'y inscrire la date de la préparation et un numéro, indiquant l'ordre suivant lequel ils ont été

recueillis. En effet, les premiers flacons récoltés contiennent souvent quelque trace d'air; tandis que les derniers peuvent être souillés par les produits secondaires, qui se développent parfois à la fin des préparations pyrogénées.

Malgré tous ces soins, l'altération progressive du papier sous l'influence de l'humidité et des vapeurs de laboratoire finit à la longue par rendre ces étiquettes illisibles.

§ 2. — Récipients contenant des liquides. — Eau.

Le plus souvent on recueille les gaz, en déplaçant un liquide contenu dans un récipient, eau ou mercure.

Le récipient étant alors clos d'un côté par le liquide, sa forme n'est plus limitée à celle des ballons, flacons et analogues.

Quand le volume du gaz est restreint, on emploie des *éprouvettes,* dont la capacité varie depuis quelques centimètres cubes jusqu'à un demi-litre. Au delà, on se sert de cloches de verre, épaisses, pourvues ou non de robinets, et susceptibles dans l'occasion d'être closes par une plaque épaisse de verre dépoli, avec interposition de suif ou de vaseline.

Si le volume du gaz destiné aux expériences est trop considérable, on se sert de gazomètres métalliques (*fig.* 19).

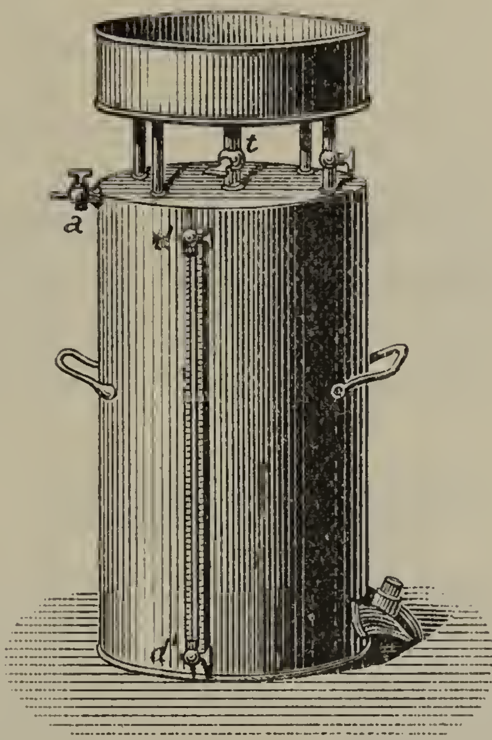
Le gazomètre représenté, d'une capacité de 30^l à 50^l, est d'un usage très répandu dans les laboratoires. C'est un vase cylindrique de cuivre, surmonté d'un autre vase servant de cuvette : cette cuvette communique avec le cylindre par deux tubes à robinets, l'un plongeant presque jusqu'au fond du cylindre, l'autre *t* réunissant simplement le cylindre et la cuvette. Un tube de verre latéral *d* indiquant le niveau de l'eau à l'intérieur. Le robinet latéral *a* sert pour le dégagement du gaz. Enfin vers le bas se trouve une ouverture plus large, qu'on ferme hermétiquement par un bouchon à vis, muni d'un cuir gras.

Pour remplir d'eau tout l'appareil, on ouvre tous les robinets, le bouchon inférieur étant vissé, et l'on verse de l'eau dans la cuvette; cette eau s'écoule à l'intérieur, par le robinet du tube vertical situé sur le côté, en déplaçant l'air du cylindre; lequel s'échappe d'abord par les robinets *a* et *t*. Quand tout est plein, on ferme les trois robinets, en commençant par *a*. Pour introduire le gaz, on dévisse le gros bouchon de l'ouverture latérale inférieure, et l'on y fait pénétrer le tube à dégagement de l'appareil producteur. Le gaz, se dégageant ainsi sous une couche d'eau, gagne la partie supérieure du cylindre et déplace

un volume d'eau égal au sien; cette eau s'écoule à mesure par l'ouverture inférieure.

On arrête le dégagement lorsqu'il ne reste plus qu'un peu d'eau dans le bas du cylindre; on ajoute la douille à vis et l'appareil est prêt à fonctionner.

Fig. 19.



Gazomètre métallique.

Pour faire sortir le gaz, on remplit d'eau la cuve supérieure, on tourne le robinet central qui la met en communication avec la capacité du cylindre. Sous la pression de cette eau, le gaz sort par le robinet supérieur latéral, que l'on ouvre à ce moment, après l'avoir ajusté sur un tube de caoutchouc, de verre, ou de métal.

Au besoin, on pourrait évacuer le gaz par le robinet central intérieur du cylindre, dans une éprouvette ou flacon, rempli d'eau et disposé sur la cuve qui surplombe le cylindre.

Les gaz ainsi manipulés sur l'eau sont saturés de vapeur d'eau et ils renferment en petite quantité de l'oxygène et de l'azote, déplacés en partie par le gaz nouveau, du sein de l'eau qu'ils saturaient. Cet échange se produit d'abord et il se complète inévitablement, au cours de la conservation des gaz.

Dans l'industrie, on emploie des gazomètres colossaux, sortes de cuves renversées dans des bassins profonds remplis d'eau et susceptibles d'être soulevées ou immergées à l'aide de contrepoids.

CHAPITRE II.

CUVES.

Les procédés que je viens de décrire s'appliquent surtout à la récolte des gaz opérée directement. Mais dans les laboratoires il est plus commode de les recueillir par une cuve à eau ou sur la cuve à mercure de forme spéciale. Nous allons décrire ces deux genres de cuves.

§ 1. — Cuve a eau.

Un grand vase de bois, garni de plomb à son intérieur et contenant de 20^{l} à 200^{l} d'eau, constitue une cuve à eau, telle qu'elle était usitée à la fin du XVIIIe et au commencement du XIXe siècle. La forme en est rectangulaire. Le vase doit être suffisamment profond pour les manipulations faites avec éprouvettes et grandes cloches.

Il est pourvu d'une planchette horizontale, fixée latéralement dans une double rainure et sur laquelle on dépose les éprouvettes, flacons, vases de toute nature.

Des trous sont percés dans cette planchette de distance en distance; au-dessous de chacun d'eux, se trouve ajusté une sorte d'entonnoir renversé, disposé pour le passage des gaz.

Le principe de ce passage est facile à concevoir : il est fondé sur ce double fait que les gaz sont moins denses que l'eau et que cette dernière peut demeurer soulevée jusqu'à une hauteur de 10 mètres par la pression atmosphérique dans un vase vide, dont l'orifice serait placé à sa partie inférieure.

Ceci posé, remplissons un tel vase, flacon, matras ou éprouvette cylindrique, avec de l'eau, l'orifice étant en haut. Puis fermons l'orifice, par exemple en bouchant le flacon, ou bien en posant sur l'éprouvette un petit disque de verre ou de papier épais, ou tout simplement le creux de la main. Retournons le vase et plaçons-le sur la cuve à eau, en en enfonçant la base au-dessous du niveau de l'eau. On peut alors enlever la main, ou bien le disque de verre, ou le bouchon, et le vase retourné demeure rempli d'eau.

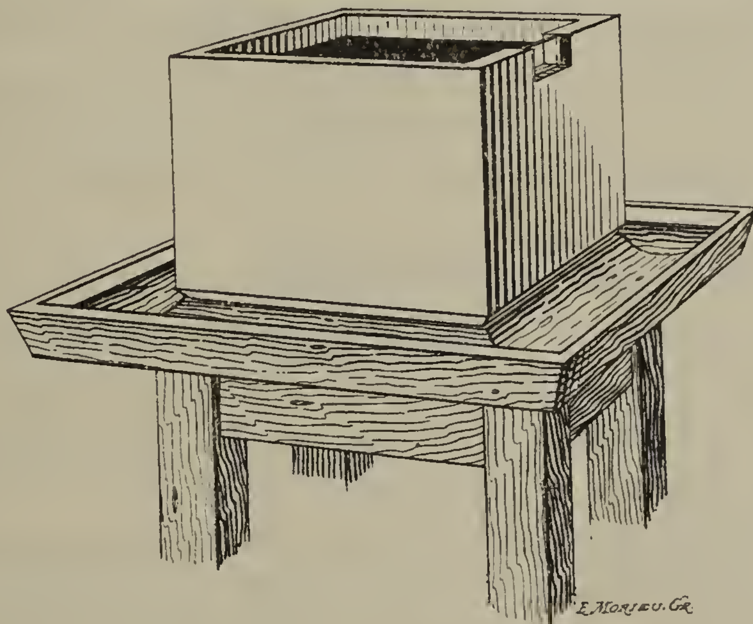
Si maintenant on adapte, au-dessous de son orifice, l'extrémité d'un tube ajusté à un appareil qui dégage un gaz, celui-ci s'élèvera bulle à bulle dans l'éprouvette et ne tardera pas à la remplir.

On a coutume de remplir ainsi une série d'éprouvettes, ou de flacons, avec les gaz destinés aux expériences.

§ 2. — Cuve a mercure.

La cuve à mercure est l'instrument essentiel de toutes les manipulations exactes relatives aux gaz et à leur analyse. Voici les dimensions et la forme précises que j'ai adoptées depuis un demi-siècle dans mon laboratoire et mon cours du Collège de France, dispositions qui ont été souvent imitées par mes élèves.

Fig. 20.



Pour l'usage courant des études et des expériences de cours, les dimensions d'une cuve à mercure doivent être telles qu'on puisse y remplir et y manier aisément des flacons d'un litre, et qu'on puisse immerger verticalement sous le métal liquide des éprouvettes de 25^{cm} de longueur.

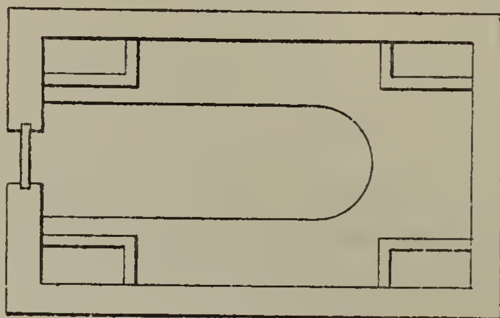
Une telle cuve, ayant la forme décrite ci-dessous, renferme de 16^{l} à 20^{l} de mercure. Elle est taillée dans un bloc de liais, bien homogène, sans fissures, ni cavités.

La forme est celle d'un prisme droit, à base rectangulaire. La base de ma cuve ordinaire a $0^{m},54$ de long sur $0^{m},44$ de large; la hauteur est de $0^{m},38$; l'épaisseur des parois est de $0^{m},045$.

La partie profonde est placée au milieu entre deux parties pleines, servant de banquettes.

Les bords extérieurs dépassent de 4^{cm} à 5^{cm} le niveau du mercure. Il est avantageux que ces bords soient plats, et non arrondis (comme on les fait souvent à tort); afin que l'opérateur puisse y déposer, à sa portée, des verres et autres menus objets.

Fig. 21.



La partie creuse centrale est profonde de $0^{m},24$ environ, et longue de $0^{m},41$. La profondeur doit être égale sur toute la longueur, afin de rendre facile la manœuvre des grands flacons ou éprouvettes.

Les parties latérales pleines, ou banquettes, longues de $0^{m},45$ et larges de $0^{m},10$, sont creusées de rainures profondes et larges de 1^{cm}; on y loge les extrémités des tubes de verre amenant les gaz que l'on recueille sur la cuve.

La quantité de mercure contenue dans une cuve ayant les dimensions que nous venons d'indiquer doit être suffisante pour que, les banquettes étant recouvertes normalement par une couche de 2^{cm} à 3^{cm} de mercure, elles restent encore immergées lorsqu'on enlève un litre, ou plus, de liquide : ce point est important.

Vers l'extrémité du bloc, sont creusés cinq trous, de $0^{m},032$ de diamètre et de $0^{m},25$ de profondeur : de telle façon qu'on puisse y enfoncer verticalement, et y immerger *complètement* sous le mercure des tubes gradués, ayant une longueur de $0^{m},20$ à $0^{m},25$. L'un de ces trous est placé juste en regard d'une plaque de verre épaisse, ajustée vers le milieu et en haut de la paroi, en vue de la lecture des tubes gradués. Les autres trous servent à déposer provisoirement les autres tubes, que l'on veut conserver pendant le cours des opérations.

La plaque de verre, au travers de laquelle se font les lectures, est longue de $0^{m},10$, et épaisse de $0^{m},005$. Elle doit être scellée dans l'échancrure de la pierre, de manière que sa surface *intérieure* soit exactement dans le même plan que la surface intérieure de la paroi de la cuve. Lorsqu'elle est placée dans l'épaisseur même de l'échancrure (et c'est ce que les constructeurs font généralement), le nettoyage du mercure est beaucoup plus difficile.

La cuve à mercure est posée elle-même sur un bâti de bois de hêtre,

assez solide pour supporter 350^{kg} à 400^{kg}. Le plateau de bois sur lequel repose la pierre déborde autour d'elle, de façon à former une sorte de gouttière, peu profonde et large de $0^{m},15$. Dans cette gouttière s'accumulent le mercure projeté au dehors de la cuve, et les résidus provenant des raclages et nettoyages de la surface métallique. Cette gouttière doit être imperméable au mercure. Elle est taillée dans un bois bien sec. Au besoin, on bouche avec du mastic les fissures qui s'y produisent à la longue, par suite du retrait presque inévitable du bois.

La surface libre du mercure doit être située à une hauteur d'environ 1^{m} ou $1^{m},10$ au-dessus du plancher, pour permettre à l'opérateur de travailler debout. Cette cuve sera placée de manière qu'on puisse l'aborder de tous les côtés.

Différentes autres formes de cuves à mercure sont usitées dans certains cas. On emploie notamment de petites cuves en porcelaine (*fig.* 22), en bois, ou en fonte, facilement transportables et qui per-

Fig. 22.



mettent de recueillir à l'extrémité d'un appareil de petites quantités de gaz.

Un grand nombre d'instruments spéciaux ont des cuves à mercure de formes particulières, comme celles des appareils de Regnault, de Bunsen, de Doyère, de la trompe de Sprengel.

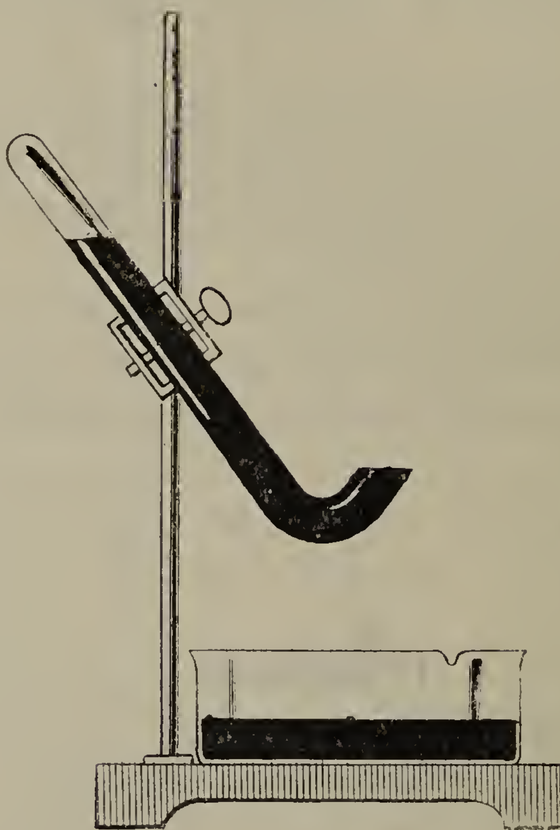
Une éprouvette de verre à pied, dont la partie supérieure est élargie, peut aussi dans quelques cas servir de cuve à mercure.

Une *cuve à mercure* très *profonde,* formée d'un cylindre de fonte étroit, de 1^{m} de long, de 15 à 20 centimètres de diamètre, terminé au sommet par une partie plus évasée, rend des services dans certaines expériences, où l'on se propose d'opérer sous pression réduite, ou même dans le vide barométrique. Une telle cuve sert par exemple à la mesure des tensions de vapeurs, à l'examen spectroscopique de l'étincelle au sein des gaz raréfiés, etc.

On emploie aussi une cuve à mercure, en bois de hêtre, étroite, longue de $1^{m},20$, large de 12^{cm} à 15^{cm}, profonde de 10^{cm} à 12^{cm}, à cavité demi-cylindrique, qui sert à remplir de mercure et à vider de gaz des tubes barométriques ou analogues, longs de 1^{m}.

Voici encore un petit appareil (*fig.* 23), qui permet de recueillir des échantillons de gaz sur le mercure, sans employer aucune espèce de cuve. On introduit, par l'extrémité ouverte, le tube à dégagement amenant le gaz. Le gaz qui remplit ainsi le tube-éprouvette est protégé contre le contact de l'air par le mercure demeuré dans la partie courbe.

Fig. 23.



Entretien du mercure de la cuve. — Il est très important d'entretenir le mercure de la cuve dans un état de pureté complète. Voici comment on y arrive.

En général le mercure que l'on trouve dans le commerce est assez pur, pour qu'on puisse, après une simple filtration sur un entonnoir effilé, l'employer tel quel aux différents usages de l'analyse des gaz. Cependant il est utile de l'agiter au préalable avec de l'acide sulfurique concentré.

S'il était impur, il serait nécessaire d'avoir recours aux procédés ordinaires de purification, distillation, ou traitement par l'acide azotique.

La distillation s'effectue commodément dans une cornue de fer (potiche à mercure, à laquelle on visse un tube en fer coudé pour le dégagement de la vapeur). L'extrémité libre de ce tube plonge de quelques millimètres sous de l'eau contenue dans une terrine, où la vapeur du métal se condense.

Le traitement par l'acide azotique est plus simple et plus efficace que la distillation, quoiqu'il n'en supprime pas toujours la nécessité.

Il suffit, à la rigueur, lorsqu'il s'agit d'éliminer les métaux plus oxydables, tels que le sodium, le zinc, et même le plomb, le cuivre et l'étain.

A cet effet, on introduit le mercure impur, par masses de 250^{cm^3} à 300^{cm^3}, dans des flacons de verre, et l'on verse à leur surface 30^{cm^3} à 40^{cm^3} d'acide azotique ordinaire. Le métal s'attaque à froid avec dégagement de vapeur nitreuse. On agite et il se forme une couche d'azotate mercureux, renfermant les métaux plus oxydables. Après quelques heures de digestion et d'agitation, on décante le mercure dans un autre flacon; on le lave d'abord avec de l'acide étendu, puis avec de l'eau pure. On le jette ensuite sur un filtre de papier percé d'un très petit trou, de façon à séparer le mercure de l'eau, et l'on achève de le sécher avec du papier gris buvard. On peut ensuite le remettre dans la cuve.

Ce procédé serait insuffisant, si le mercure était souillé par de l'or, ou par de l'argent. Il faut alors recourir ensuite à la distillation.

Une fois la cuve remplie de mercure pur, il s'agit de le conserver dans cet état. On y parvient aisément, en nettoyant de temps en temps la surface à l'aide de morceaux de papier gris mouillés. On achève ensuite de le purifier au moyen d'un bâton de verre épais, ou d'un gros tube, bouché aux deux bouts, ayant exactement comme longueur la largeur de la cuve. En faisant glisser horizontalement cette tige de verre à la surface du liquide, d'un bout de la cuve à l'autre, et en appuyant légèrement sur cette surface, on entraîne vers l'une des extrémités toutes les impuretés qui s'y trouvent. Lorsque la tige arrive vers le bout de la cuve, on lui donne un petit mouvement de rotation, qui fait adhérer les impuretés sur le verre.

On enlève alors le gros tube et l'on en essuie la surface avec un papier sec, au-dessus de la gouttière de bois. On renouvelle ces opérations jusqu'à ce que le métal de la cuve présente partout l'aspect brillant d'un miroir.

Ce nettoyage du mercure de la cuve doit être effectué pour ainsi dire incessamment : chaque fois que la surface se ternit; chaque fois qu'on y plonge la main; chaque fois qu'on y laisse tomber une goutte d'un réactif quelconque.

Le remplissage des éprouvettes, les lectures des tubes gradués, toutes les manipulations en général deviennent beaucoup plus faciles et plus exactes, lorsqu'on entretient ainsi la surface du mercure dans un état constant de propreté.

On doit éliminer d'ailleurs de cette façon la légère couche d'oxyde qui tend à se reformer *constamment* au contact de l'air ordinaire.

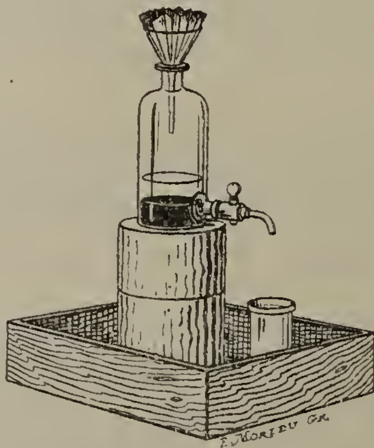
La plupart des autres impuretés, provenant soit de l'emploi de certains réactifs, soit de l'attaque du mercure par certains gaz (chlore, gaz hypoazotique, ozone, acide iodhydrique, etc.), restent également à la surface, au moins pendant un certain temps; et elles peuvent être facilement enlevées.

Mais ce qu'il importe d'éviter avec le plus grand soin, c'est d'introduire dans la cuve, soit des fragments de métaux susceptibles de s'amalgamer, tels que le plomb, l'or, l'argent, le cuivre, le zinc, l'étain; ou bien encore du mercure renfermant de petites quantités de ces amalgames tels que ceux qui proviennent de l'amalgamation du zinc de la pile; les amalgames des métaux alcalins, employés souvent comme agents de réduction, sont particulièrement nuisibles : contact et agitation très prolongés avec un acide sont indispensables pour éliminer complètement dans ces amalgames le métal alcalin.

§ 3. — Fontaine à mercure.

Le mercure souillé provenant du nettoyage de la cuve est recueilli de temps à autre dans la gouttière qui entoure celle-ci. Il peut être très suffisamment purifié, en le recouvrant d'acide sulfurique concentré, dans une *fontaine à mercure*, dont j'ai introduit l'usage dans les laboratoires. Je désigne sous ce nom un flacon de 2^l environ (*fig.* 23) portant à sa base une tubulure avec robinet de verre. On y introduit une certaine quantité d'acide sulfurique concentré. Les résidus mercuriels qu'on verse dans cette fontaine sont purifiés d'abord grossièrement par leur passage à travers un entonnoir à pointe effilée. On peut aussi filtrer le mercure sur un filtre de papier percé au fond avec une pointe d'épingle.

Fig. 24.



L'usage d'une telle fontaine est très recommandable dans tout labo-

ratoire où l'on manie couramment du mercure; on a toujours ainsi à sa disposition une provision de mercure pur, sec et brillant, propre au remplissage des divers appareils ou instruments de mesure.

§ 4. — Nettoyage des vases.

Au cours de toutes les manipulations effectuées sur la cuve à mercure, et d'une façon plus générale dans le laboratoire, j'ai adopté l'usage de *carrés de papier gris*, de 12^{cm} à 15^{cm} de côté, que l'on obtient aisément en déchirant régulièrement, ou en découpant de grandes feuilles de ce papier. On en dispose des provisions, sur tous les points où l'on a l'habitude de travailler.

Toutes les fois que la surface d'un vase, ou d'une table, ou celle de la cuve à mercure, est mouillée, on se sert de ces carrés pour l'assécher en enlevant par imbibition les petites quantités d'eau qui peuvent rester sur ces objets, après décantation ou essuyage avec une éponge ou un linge.

Cette petite manipulation, facile à effectuer avec des carrés de papier qu'on rejette à mesure, est plus prompte et assure mieux la propreté que l'emploi des linges, bientôt souillés, et laissant partout leurs effilures.

J'ajouterai que nous avons l'habitude de placer sous la cuve à mercure une terrine, destinée à recevoir immédiatement les divers objets : flacons, éprouvettes, entonnoirs, salis au cours des manipulations. On fait enlever à mesure et remplacer cette terrine.

On se gardera toutefois d'y déposer des éprouvettes et tubes gradués, lesquels doivent être mis à part et nettoyés avec soin, par l'opérateur lui-même, dès la fin de chaque manipulation et sans attendre au lendemain.



CHAPITRE III.

APPAREILS DE PURIFICATION EN GÉNÉRAL.

§ 1. — Espaces nuisibles.

Dans l'appareil où se produit un gaz il existe d'ordinaire un espace plein d'air, que ce gaz doit déplacer devant lui et cela rapidement et complètement. Il convient donc de ne pas laisser sur le passage du gaz de petits espaces nuisibles, dont le balayage ne puisse se faire régulièrement.

Ainsi, dans la construction d'un flacon laveur, il faut couper au ras des bouchons l'extrémité des tubes emmenant le gaz au dehors. Autrement le gaz, commençant à s'échapper dès qu'il atteint l'ouverture du tube, laissera au-dessus de lui un petit réservoir d'air, dont l'élimination lente souillera à mesure le gaz dégagé. De même pour le tube abducteur du gaz.

Même remarque pour les espaces nuisibles des appareils à dégagement continu.

§ 2. — Flacons laveurs.

Autrefois, on employait couramment des flacons à tubulures latérales, dits *flacons de Wolf*, pourvus de tubes en S, destinés à l'introduction des liquides, et de tubes droits, avec entonnoirs soudés à la partie supérieure.

Toutes ces dispositions sont plus nuisibles qu'utiles et à peu près abandonnées aujourd'hui.

En effet, les *tubes en* S contiennent de l'air interposé sur le trajet intérieur et difficile à éliminer de leur double courbure (*fig.* 25).

Les *tubes droits* n'ont pas cet inconvénient; mais, s'ils présentent un *entonnoir soudé,* cette disposition détermine la formation de bulles d'air, qui accompagnent les liquides versés par son intermédiaire et pénètrent dans le flacon. On évite cet inconvénient, en employant un

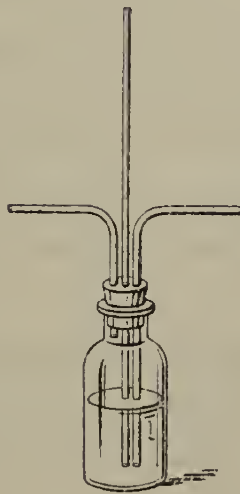
flacon sans entonnoir soudé (*fig.* 26) et en introduisant le liquide, venu du dehors, au moyen d'un *petit entonnoir libre,* à *pointe effilée,* lequel

Fig. 25.



débite le liquide par petites gouttes, glissées contre la paroi du tube droit.

Fig. 26.

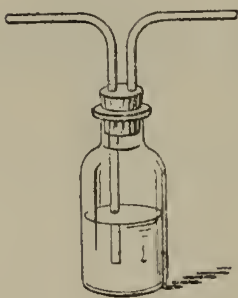


Lorsque cette introduction n'est pas nécessaire et que la pression intérieure du gaz n'éprouve que de faibles variations, en plus ou en moins, il est préférable de supprimer entièrement les tubes de sûreté, en se bornant à mettre en œuvre des flacons pourvus seulement de deux tubes (*fig.* 27), ou même d'un seul tube bifurqué (*voir* plus haut, p. 39 et 40, *fig.* 16 et 18).

Cependant le *tube de sûreté* est indispensable, lorsque les variations

de pression, dans l'intérieur de l'appareil, sont rapides et considérables. Si l'absorption du gaz par le réactif situé dans le flacon est trop

Fig. 27.



brusque, le liquide risque de rétrocéder du flacon absorbant dans le précédent, faute d'un tube de sûreté dans ce dernier.

En tout cas, ce tube de sûreté doit être assez long pour qu'en cas d'accroissement subit de pression intérieure, une projection n'ait pas lieu par son extrémité supérieure.

A la vérité, on pare à cet inconvénient en introduisant au fond du flacon laveur une couche de mercure, qui est soulevée dans le tube de sûreté.

Au contraire, si le dégagement du gaz est modéré, son absorption par les réactifs placés au bout de l'appareil s'effectue quelquefois trop vite : il y a diminution brusque de pression dans le flacon laveur et par suite rentrée d'air par le tube de sûreté.

On évite cet accident, en accélérant le dégagement gazeux. Il peut aussi se produire lorsqu'on recueille un gaz sur la cuve à mercure et que la couche de mercure à traverser au moment du dégagement final est trop haute. Elle est alors soulevée tout d'un coup, avec diminution brusque de pression. Il convient donc de réduire autant que possible l'épaisseur de cette couche finale de mercure par une disposition convenable des appareils

Dans tous les cas, pour obtenir un gaz bien purgé d'air, il y a parfois avantage à placer sur le trajet du dégagement un robinet à trois voies. On laisse échapper par l'une des voies l'air balayé; puis on dirige le courant du gaz par une autre voie, en en laissant perdre encore quelques bulles pour purger le dernier tube.

Les *boules à robinets,* munies d'ampoules supérieures, sont souvent usitées pour régulariser l'introduction des liquides; ou permettre d'opérer avec des corps émettant des vapeurs nuisibles, tels que le brome, les acides fumants, etc.

Lorsque l'*absorption des gaz étrangers et impurs* est lente, comme il arrive pour l'acide carbonique mis en présence des dissolutions alca-

lines étendues, il est utile de multiplier les flacons laveurs, toujours avec le moindre espace nuisible possible. Deux petits flacons sont préférables à ce point de vue à un flacon de capacité double; le premier absorbant presque tout. En général, il est nécessaire alors d'ajouter à la suite une colonne de pierre ponce, imbibée de liquide purificateur, acide ou alcalin suivant les cas.

§ 3. — Dessiccation.

L'acide sulfurique concentré, ou la chaux sodée sont employés d'ordinaire. Le premier agent est placé dans un flacon suivi d'une colonne de ponce imbibée par le même liquide.

On vérifie la réalisation absolue de la dessiccation, en recueillant un échantillon de gaz sur le mercure, et en y introduisant une bulle de gaz chlorhydrique, ou mieux de fluorure de bore, lequel condense aussitôt l'eau, en formant un composé moins volatil, sous forme de brouillard épais.

L'*acide phosphorique anhydre*, ou la *baryte caustique* sont souvent employés pour compléter la dessiccation. Mais elle exige alors un contact prolongé. Ces corps solides ont d'ailleurs l'inconvénient d'introduire de l'air, occlus en raison de leur porosité.

L'*acide sulfurique bouilli* suffit pour une dessiccation absolue, à la condition de rendre le contact suffisamment prolongé. Malheureusement cet acide altère beaucoup de gaz.

Une tablette de potasse, récemment fondue et coulée sur du marbre poli, sèche aussi complètement les gaz, mais seulement au bout de quelques heures. Son emploi s'applique notamment au gaz ammoniac.

Le *chlorure de calcium* sec, fort employé autrefois, n'est pas un bon agent dessiccateur. En outre, il introduit de l'air, en raison de sa porosité. Il ne peut servir pour dessécher le gaz ammoniac qu'il absorbe, ni les gaz bromhydrique et iodhydrique, qui le décomposent.

Pour le premier hydracide, on emploie du *bromure de calcium;* avec le second, de l'*iodure de calcium,* corps assez difficile à obtenir exempt d'iode en excès.

Dans tous les cas, je le répète, le courant gazeux doit être lent, si l'on veut réaliser une dessiccation efficace.

Ces gaz, aussi bien que la plupart des autres, sont desséchés d'une façon plus commode et plus sûre lorsqu'on les fait passer lentement dans un tube ou récipient entouré par un puissant *agent réfrigérant* (chlorure de méthyle, acide sulfureux liquide, *air liquéfié*), lequel change l'eau en glace, dont la tension de vapeur est minime à la tem-

pérature de semblables milieux et même sensiblement nulle avec l'air liquide.

Les procédés qui précèdent s'appliquent à la dessiccation de courants gazeux, ou de volumes considérables. Mais, s'il s'agit simplement d'un faible volume, 10^{cm^3}, 50^{cm^3}, 100^{cm^3}, contenu dans une éprouvette sur le mercure, il est à la fois plus commode et plus sûr d'introduire dans l'éprouvette, à l'aide d'un très petit tube fermé par un bout et complètement rempli, quelques dixièmes de centimètre d'un agent liquide, tel que l'acide sulfurique bouilli (pour les gaz non altérables par cet agent). On agite vivement et on laisse reposer pendant quelques minutes.

Pour les agents non acides, ou altérables par l'acide sulfurique, on peut employer de la potasse *en solution aqueuse saturée* à froid.

Au lieu d'introduire de tels liquides après coup dans l'éprouvette déjà remplie de gaz, on peut les verser à l'avance dans l'éprouvette vide, égoutter un instant l'excédent, puis la remplir de mercure et y faire arriver le gaz.

Ce procédé a l'avantage de permettre de transvaser le gaz dans une autre éprouvette, sans avoir à en séparer la petite quantité de liquide visqueux, qui demeure adhérente à la première éprouvette.

§ 4.

Reste à parler des *vapeurs autres que l'eau.* On les élimine chacune par des moyens appropriés : l'acide chlorhydrique par la potasse, l'alcool ou l'éther par l'acide sulfurique concentré, etc.

§ 5.

C'est ici le lieu de rappeler que les *tubes de caoutchouc,* si souvent employés en Chimie, *introduisent constamment dans les gaz qui les traversent de la vapeur d'eau,* qu'ils fixent en l'empruntant à l'atmosphère par endosmose. *Leur emploi doit être écarté,* toutes les fois qu'on désire obtenir des gaz absolument anhydres.

A la vérité, on y parvient momentanément, en desséchant au préalable les tubes de caoutchouc dans une étuve maintenue à 130°, pendant qu'on fait circuler dans l'intérieur du tube un courant d'air absolument sec.

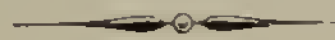
Cependant, il n'y a pas là sécurité absolue, les étuves ordinaires étant chauffées par la combustion du gaz d'éclairage et cette combustion

fournissant un air saturé de vapeur d'eau, qui se mêle en proportion plus ou moins grande avec l'air entraîné dans l'étuve.

Il faut donc, en toute rigueur, que le tube de caoutchouc lui-même soit déposé au sein de l'étuve dans un vase clos, où circule un air tout à fait desséché.

Les tubes de caoutchouc, privés de toute trace d'humidité par ces précautions et refroidis dans un air sec, ne demeurent tels que pendant un temps assez court; dès qu'ils sont maintenus en contact avec l'air ambiant, dont le degré hygrométrique est toujours élevé dans nos climats.

Au bout d'une heure, ils ont repris une dose d'eau notable, d'abord à leur surface extérieure, puis dans leur épaisseur; eau qu'ils cèdent en partie aux gaz qui les traversent. Bien peu d'expérimentateurs, parmi ceux qui ont fait des expériences sur la combustion lente de l'hydrogène et sur l'étude des gaz en général, ont tenu compte de cette cause d'erreur, presque inévitable, malgré sa gravité.



CHAPITRE IV.

CONSERVATION DES GAZ.

Rien n'est plus facile que de conserver dans un laboratoire une collection des divers gaz; il suffit de les recueillir sur le mercure dans des flacons à l'émeri, dont le flacon est enduit d'une légère couche de suif ou de vaseline. Des flacons de 250^{cm^3} environ sont d'une grandeur convenable. J'ai déjà signalé cette question plus haut; mais elle est si importante et si utile dans la pratique, qu'il semble opportun d'en parler avec plus de détail.

On remplit d'abord à demi le flacon avec du mercure, et l'on agite, afin de dégager les petites bulles d'air adhérentes aux parois. On achève de faire échapper l'air en enfonçant le vase sous le mercure de la cuve, sans laisser le vase revenir en contact avec l'atmosphère. On le retourne et on le remplit de mercure avec le gaz pur, et l'on répète au besoin ces opérations, en laissant à la fin de l'évacuation une grosse bulle, que l'on promène le long des parois, afin de rassembler les petites bulles. Au besoin, on peut exécuter cette opération en appliquant la main sur l'orifice même du vase, de façon à permettre une agitation plus énergique. On évacue ensuite la bulle finale, toujours sous le mercure.

Le flacon une fois rempli sur la cuve, on introduit dans le col, sous le mercure, le bouchon qu'on a d'avance recouvert d'une légère couche de suif ou de vaseline. On enfonce solidement ce bouchon en le tournant, de manière à bien déterminer l'adhérence du corps gras contre les deux surfaces de verre mises en contact. Si la couche de suif entre le col et le bouchon présente une transparence régulière, sans fissures, le bouchage est hermétique. Pour plus de sûreté, on applique une couche de suif à l'extérieur sur le cercle du bouchon.

Un gaz, ainsi emprisonné, peut être conservé dans un état de pureté absolue pendant un temps quelconque. Mais, sans ces précautions, le gaz se diffuse peu à peu dans l'atmosphère et disparaît totalement au bout d'un temps plus ou moins long.

On a dit plus haut comment une méthode analogue est applicable aux flacons remplis par déplacement.

En tout cas, l'emploi des flacons, et surtout celui des vases scellés à la lampe, sont les meilleurs procédés pour conserver indéfiniment les gaz purs.

Cependant il est plus commode de le faire temporairement, au moyen des gazomètres à eau ou à mercure; toutes les fois surtout que l'on a besoin de diriger l'écoulement des gaz à volonté et pour un but déterminé.

On a décrit plus haut sommairement les instruments les plus usuels en vue de cette destination. Mais il paraît utile de revenir sur les dispositions spéciales, propres au *gazomètre à azote,* fréquemment employé dans les laboratoires.

On choisit deux flacons égaux, de 10^{l} à 15^{l} chacun, et on les joint par un tube de caoutchouc épais et flexible (*voir* les figures 4 et 5, p. 16).

Dans chacun d'eux on introduit environ 1^{kg} de tournure de cuivre, bien exempte de zinc, et 1^{l} environ d'ammoniaque liquide du commerce. On achève de remplir avec de l'eau le flacon supérieur et on l'agite, sans établir la communication entre les deux flacons. L'oxygène de l'air qu'il renfermait est rapidement absorbé; l'air extérieur rentre à sa place, bulle à bulle, soit par le tube de caoutchouc de la figure 4, soit par le tube de sûreté de la figure 5, et il est dépouillé à son tour d'oxygène. On a donc, en définitive, une dizaine de litres d'azote (provenant de l'air) privé d'oxygène.

Il suffit alors d'établir la communication entre les deux flacons et de déterminer l'écoulement, dans le flacon inférieur, du liquide supérieur, liquide dépouillé d'oxygène dissous d'après les conditions observées. On obtient ainsi un courant d'azote, dirigeable dans un espace que l'on veut débarrasser de toute trace d'oxygène.

Quand le gaz du flacon inférieur est épuisé, il suffit de renverser la disposition relative des deux flacons pour déterminer l'écoulement inverse du liquide; l'atmosphère de ce dernier se trouvant à son tour débarrassé d'oxygène. On a donc un appareil à azote toujours prêt à fonctionner.

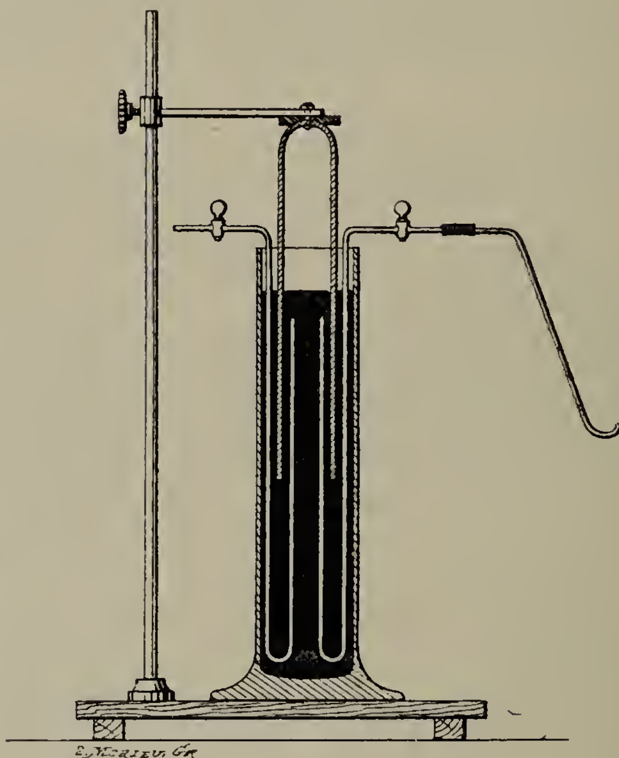
L'azote ainsi mis en mouvement doit être purifié ensuite par des lavages successifs : d'abord dans l'eau, qui sépare la majeure partie des vapeurs ammoniacales, puis dans l'acide sulfurique étendu, enfin dans la potasse aqueuse. On le sèche enfin sur la potasse solide, ou sur la chaux sodée disposée dans une colonne.

Le petit appareil suivant, imaginé par Bunsen (*fig.* 28), est destiné à emmagasiner de faibles quantités de gaz, dont on veut puiser à

volonté des échantillons : c'est une sorte de petit gazomètre à mercure.

Une éprouvette sert de cuve; une autre éprouvette plus courte, maintenue par un support, fonctionne comme cloche à gaz; deux tubes deux fois recourbés chacun et pourvus de robinets (tube d'en-

Fig. 28.



trée adducteur et tube de sortie abducteur) (comme l'indique la figure), plongent dans le mercure de l'éprouvette. La cloche étant enfoncée dans le cylindre, aussi bas que possible, se remplit complètement de mercure. Le tube adducteur est alors mis en communication avec l'appareil producteur du gaz, le robinet du tube abducteur étant fermé. La cloche se remplit et se soulève. On ferme ensuite le robinet adducteur. En abaissant peu à peu la cloche et en ouvrant le robinet abducteur, on pourra recueillir au dehors, sur le mercure de la cuve proprement dite, des échantillons du gaz renfermé dans le petit appareil. Observons que le tube abducteur est capillaire. Avant de l'ajuster au robinet, on le remplit de mercure, de manière à ne pas introduire d'air dans l'échantillon recueilli.

CHAPITRE V.

TRANSVASEMENTS.

Le transvasement des gaz comprend leur introduction dans des éprouvettes sur le mercure, leur mise en contact avec les liquides envisagés d'une manière générale, et la séparation entre le gaz et les réactifs liquides qui ont pu agir sur lui.

§ 1. — Remplissage des éprouvettes avec du mercure.

Cette opération précède naturellement l'introduction des gaz dans l'éprouvette.

On commence par nettoyer l'éprouvette de toute trace de poussière, en la frottant intérieurement avec un morceau de papier gris buvard, un peu épais, humecté d'eau et enroulé autour d'une *baguette de bois*, d'un diamètre aussi petit qu'il est nécessaire, d'après le calibre de l'éprouvette.

Cela fait, on y passe de l'eau distillée; on égoutte et l'on sèche à l'air ou dans une étuve.

Si l'on opère à l'air, l'éprouvette doit être tenue l'orifice en bas et déposé sur une feuille de papier buvard.

Cependant, on nettoie la surface de la cuve à mercure avec une baguette de verre plein, tenue horizontalement; ou mieux avec un gros tube de longueur égale à la largeur de la cuve, ainsi qu'il a été dit plus haut (p. 55). Puis on enfonce l'éprouvette, en la tenant presque horizontalement et en appuyant lentement et progressivement sur son extrémité fermée, abaissée finalement au-dessous de son orifice.

Avec ces précautions, on obtient généralement un remplissage assez parfait. Si, malgré cela, il reste des bulles d'air adhérentes aux parois de l'éprouvette, on sort cette dernière de la cuve et, appliquant la main à l'extrémité ouverte de l'éprouvette incomplètement remplie, on lui imprime à plusieurs reprises un mouvement de bascule, de manière à faire monter et descendre le long des parois une grosse bulle

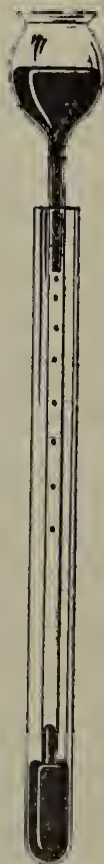
d'air, laquelle ramasse les plus petites. On achève ensuite le remplissage en plongeant peu à peu l'éprouvette renversée, son orifice ouvert en haut, sous le mercure de la cuve.

Fig. 29.



On peut aussi introduire le mercure en se servant d'un tube-siphon (*fig.* 29). On place à l'intérieur de l'éprouvette vide redressée, son

Fig. 30.



extrémité close en haut, la pointe effilée qui doit toucher la paroi supérieure, et l'on enfonce le tout verticalement dans le mercure, de

manière à déterminer la sortie lente de l'air. Si la cuve est trop peu profonde pour qu'on puisse enfoncer complètement l'éprouvette et le siphon, on fait monter le mercure jusqu'au sommet, en aspirant l'air avec la bouche, ou autrement, à l'extrémité extérieure du tube-siphon.

Ce petit appareil bien manié produit un remplissage très parfait et il est fort commode dans les cas où l'on opère sur des cuves profondes.

On peut encore remplir exactement de mercure les tubes ou éprouvettes, en tenant l'éprouvette verticale, le bout fermé en bas, et y faisant descendre le mercure par l'intermédiaire d'un long tube plongeant, muni au sommet d'un entonnoir mobile. Le mercure monte du fond du tube au sommet, sans emprisonner aucune bulle gazeuse. On enlève alors le tube de remplissage et l'éprouvette ainsi remplie de mercure est bouchée avec le doigt et retournée sur la cuve.

Quel que soit le procédé employé, on peut faire arriver ensuite, bulle à bulle, le gaz dans l'éprouvette remplie de mercure et procéder aux autres manipulations.

§ 2. — Transvasements proprement dits.

Pour transvaser un gaz d'une éprouvette dans une autre, de petite ouverture, on se sert d'un entonnoir renversé, dont le col est introduit, sous le mercure, dans l'orifice de l'éprouvette remplie de ce métal et destinée à recevoir le gaz. On tient celle-ci presque verticalement, de la main gauche.

L'ouverture du vase contenant le gaz à transvaser est amenée sous l'entonnoir et inclinée, de manière à laisser passer peu à peu le gaz dans l'entonnoir. Comme les cols étroits des entonnoirs ne livrent passage aux gaz qu'avec une certaine difficulté, on a soin de n'incliner le vase que graduellement, ou par saccades, et de laisser monter entièrement la portion de gaz amassée dans l'entonnoir, avant d'en faire entrer une nouvelle dose.

On peut d'ailleurs se dispenser d'employer l'entonnoir, à condition que l'ouverture des éprouvettes ne soit pas par trop petite. Les transvasements se font alors plus vite, et sans pertes, si l'opérateur est quelque peu exercé. Cependant, quand il est très important de ne rien perdre, il vaut mieux se servir de l'entonnoir.

Le transvasement des gaz d'une éprouvette dans une autre, ou dans un tube gradué, est fort simple en général quand il s'agit de gaz bien isolés sur le mercure; mais ce devient au contraire une opération délicate lorsqu'on a mis les gaz en contact avec un liquide, dissolvant

ou absorbant, et que l'on se propose de les séparer de ce liquide. Quelques développements sont nécessaires pour expliquer les manipulations.

§ 3. — Mise en contact d'un gaz avec un réactif solide ou liquide.

Soit proposé de mettre en contact un réactif avec un gaz, renfermé dans une éprouvette sur la cuve à mercure; il convient d'envisager plusieurs cas distincts, suivant l'état du réactif :

1° *Réactif solide.* — On l'introduit directement dans l'éprouvette. Mais il convient de lui donner d'abord une forme régulière et une structure continue, afin d'éviter d'introduire de l'*air adhérent.*

A cet effet, on le coule préalablement dans un moule, après fusion s'il est possible. C'est ainsi que l'on procède pour la potasse, pour le phosphore et même pour le chlorure de zinc anhydre.

Dans ce cas, le réactif agit surtout par sa surface, c'est-à-dire lentement et d'une façon incomplète; en outre, il entraîne toujours, quoi qu'on fasse, un peu d'air superficiel ou occlus.

Cet accident est bien plus marqué si l'on emploie le solide en fragments irréguliers, et surtout en masse poreuse, telle que les morceaux de baryte anhydre, de chlorure de calcium desséché, de chaux sodée, de borax anhydre, etc.; tous agents qui ne sauraient être mis en œuvre pour des analyses exactes.

On pourrait éviter cette cause d'erreur en plaçant d'abord le solide sur le mercure dans une petite capacité, où l'on ferait le vide, de façon à en dégager l'air; puis on le ferait passer directement dans l'éprouvette contenant le gaz, sans le remettre en contact avec l'atmosphère. Mais cette manipulation est longue et délicate. Elle offre d'ailleurs cet inconvénient que le gaz, après avoir subi l'action du réactif, ne pourra plus ensuite être mesuré exactement par simple transvasement; tout au plus pourra-t-on le reprendre à son tour avec la trompe à mercure pour le faire passer dans une autre éprouvette, destinée à le mesurer.

On recourt alors à l'artifice suivant, qui convient pour la plupart des cas pratiques, c'est-à-dire toutes les fois que le réactif solide peut être humecté sans inconvénient pour l'analyse : on ajoute quelques gouttes d'eau dans l'éprouvette qui contient le solide, de façon à en évacuer l'air, avant d'y introduire le gaz.

On peut aussi tremper le solide un instant dans l'eau, avant de le glisser dans l'éprouvette : il est surtout aisé de le faire pour les petits

cylindres de potasse usités lors de l'absorption de l'acide carbonique et des gaz acides; ou bien encore pour les cristaux de sulfate de cuivre destinés à réagir sur l'hydrogène sulfuré, etc. L'absorption s'effectue ainsi mieux et plus vite. En ayant soin que le volume de l'eau employée soit très petit, les doses d'air dissous qu'elle renferme sont négligeables.

Un artifice semblable peut être employé avec le sulfate ferreux en poudre, utilisé pour absorber les oxydes de l'azote. Après avoir introduit cette poudre dans une éprouvette, on y fait passer quelques gouttes d'acide sulfurique concentré pur, ce qui en déplace l'air. On évacue celui-ci, puis on met en œuvre le réactif.

2° *Transport d'un gaz de la cuve a mercure à la cuve à eau et réciproquement.* — Dans certaines analyses, exécutées avec le concours des absorbants et dissolvants, on a besoin d'opérer alternativement sur le mercure et sur l'eau : cela arrive particulièrement dans le cas des réactifs qui attaquent le mercure, tels que le brome destiné à agir sur l'éthylène; ou dans le cas des réactifs altérables par l'eau, tels que le chlorure cuivreux acide, destiné à agir sur l'oxyde de carbone.

Voici comment on opère alors. Pour transporter un gaz du mercure sur l'eau, il suffit de boucher le récipient : soit avec un bouchon de verre ou de liège, s'il s'agit d'un flacon; soit même avec le doigt, s'il s'agit d'un tube gradué. On transporte ce récipient au-dessus d'une cuve à eau; ou même plus simplement, quand il s'agit d'une éprouvette, au-dessus d'un large verre à pied plein d'eau. On immerge la partie inférieure du récipient et on la débouche; le mercure tombe au fond du verre et est remplacé par l'eau. On opère ensuite avec le brome, comme il sera dit ailleurs.

Il est évident que ce mode d'opérer n'est praticable que si le résidu gazeux est presque insoluble dans l'eau.

Soit maintenant l'*opération inverse :* par exemple celle où, après avoir absorbé l'éthylène par le brome, on veut faire absorber l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux. Dans cet ordre, on peut distinguer deux cas :

a. Si le volume des gaz est faible, on en sépare l'eau par les artifices de transvasement décrits plus haut;

b. Il est d'ordinaire plus simple et plus facile d'opérer comme il suit : le volume du gaz résiduel (après mesure) étant supposé surpasser 15 ou 20 centimètres cubes, on le fait passer dans un tube ou dans un flacon assez petit, pour qu'il soit entièrement rempli à déborder. On bouche alors avec un bouchon, ou avec le doigt, et l'on

transporte le vase sur la cuve à mercure. En faisant passer ce gaz dans des éprouvettes, on le débarrasse de l'excès d'eau par un ou deux transvasements.

Cela fait, on prend un volume du gaz exactement mesuré dans un tube gradué (volume saturé de vapeur d'eau) et l'on continue l'analyse par le chlorure cuivreux, ou bien au besoin par combustion eudiométrique.

Un simple calcul de proportion permet de réunir les résultats de cette dernière analyse aux résultats observés sur l'eau avec le brome, et, s'il y a lieu, aux résultats observés par des réactions antérieures aux deux précédentes et exécutées sur le mercure, telles que l'absorption immédiate du propylène par l'acide sulfurique concentré, ou l'absorption du gaz carbonique par la potasse.

3° *Réactifs liquides.* — Les réactifs liquides doivent toujours être employés sous un petit volume relatif, afin de n'avoir point à tenir compte de l'air ou de l'azote qu'ils contiennent dissous. Cependant, dans les essais tout à fait rigoureux, on emploie ces liquides sous un volume connu et l'on tient compte de la dose de l'air dissous, en la mesurant séparément, dans un essai préalable, par l'emploi du vide et de la trompe à mercure. Mais, s'il s'agit de très petits volumes, cette correction n'est pas nécessaire. Elle ne l'est pas non plus si le réactif contient seulement de l'azote et s'il absorbe la totalité des gaz autres que l'azote mis en contact avec lui : à la condition, bien entendu, de rétablir l'identité entre les pressions initiale et finale.

Cette correction devient délicate, lorsque le volume du réactif est notable : ce qui exige à la rigueur que l'on tienne compte de son action sur le résidu gazeux de l'absorption, résidu dont il est nécessairement saturé.

Il convient de préciser tout à fait les manipulations et les deux opérations successives qui doivent être accomplies lorsqu'on opère avec un gaz déjà contenu et mesuré dans une éprouvette sur le mercure, savoir : l'introduction initiale du réactif liquide au contact du gaz et la séparation finale entre le restant du gaz et le liquide.

a. Introduction du réactif. — L'orifice le plus commode pour introduire un liquide dans une éprouvette consiste à remplir complètement avec ce liquide un petit tube fermé par un bout, à poser le doigt sur le bout ouvert, sans y laisser la moindre bulle d'air, à introduire le tube renversé dans le mercure, et à l'y retourner au-dessous de l'éprouvette, sans le lâcher; mais en secouant légèrement l'éprouvette :

le liquide y remonte aussitôt et exerce son action. On retire alors à la main le petit tube, rempli maintenant de mercure.

Ce procédé est surtout facile à employer quand il n'est pas nécessaire de mettre en œuvre plus de 1^{cm^3} à 2^{cm^3} de liquide.

J'emploie pour cet usage de petits bouts de tube, contenant 1^{cm^3} à 2^{cm^3}, fabriqués avec des tubes à gaz. Au besoin, on en diminue la capacité, en y introduisant un peu de mercure. Les solutions métalliques, la potasse concentrée et même l'acide sulfurique concentré peuvent être ainsi maniés; l'épiderme du doigt n'ayant pas le temps d'être attaqué profondément. On le lave d'ailleurs aussitôt à grande eau, pour éviter toute brûlure.

Quand la dose de réactif liquide nécessaire est plus considérable, on l'introduit à l'aide d'une pipette courbe, capable de contenir 25^{cm^3} à 50^{cm^3}. Le bec est recourbé vers le haut, extrêmement court, long

Fig. 31.



de 5^{mm} à 10^{mm} au plus et terminé par un orifice étroit : dispositions qui permettent d'aspirer le réactif au fond d'un verre conique qui en est rempli, sans en exposer une dose trop forte au contact de l'air, et de l'introduire au sein d'une éprouvette, à travers une couche de mercure aussi mince que possible. On refoule le liquide soit avec les gaz de la bouche, si l'on ne redoute pas le contact du réactif avec l'acide carbonique et la vapeur d'eau provenant des poumons; soit avec une boule de caoutchouc, munie d'un tube ajustable sur l'orifice supérieur de la pipette, et compressible avec la main.

Cette même boule, comprimée à l'avance, peut servir à aspirer

auparavant et en sens contraire dans la pipette, les liquides dont la vapeur serait dangereuse à respirer, tels que l'ammoniaque, les hydracides concentrés, l'acide azotique, le brome, etc.

Quand la courbure du tube inférieur de la pipette est longue, son immersion sous le mercure de la cuve y introduit une colonne de ce métal, qui exige une pression considérable pour être refoulée; le réactif liquide se précipite alors subitement à trop forte dose; tandis qu'avec un bec très court, on peut en régler l'introduction presque goutte à goutte. En outre, dans cette condition, une fois l'introduction du liquide commencée, elle continue d'elle-même par un jeu de siphon.

Dans certains cas où les gaz recherchés existent en très petites quantités, il est utile de rendre la réaction plus sensible, en opérant sur une seule goutte de l'agent, amenée vers le centre de la surface supérieure du ménisque de mercure dans l'éprouvette. La goutte placée à la pointe du bec de la pipette (ou d'un simple tube à pointe recourbée et effilée) y suffit souvent; mais il faut quelque adresse pour la faire remonter à la place convenable. Ce tour de main permet de constater quelques dix-millièmes d'acide carbonique dans 50^{cm^3} d'air, à l'aide de l'eau de chaux bien claire; ou bien une dose analogue d'acétylène dans une vapeur hydrocarbonée, à l'aide du chlorure cuivreux ammoniacal. Il suffit d'attendre quelques minutes pour voir l'action se prononcer; mais il faut une certaine adresse pour introduire ainsi une seule goutte de liquide.

b. Séparation entre le gaz et le liquide dans une éprouvette sur le mercure. — Cette séparation est parfois délicate et fastidieuse. Elle peut avoir lieu directement, ou par l'intermédiaire de pipettes. Dans aucun cas on ne doit se servir à cet effet de boulettes de papier ou de coton, lesquelles renferment une grande quantité d'air et souillent par là le gaz résiduel.

Écoulement direct. — Parfois, si le liquide est visqueux, la séparation peut s'opérer directement, en faisant passer le gaz d'une éprouvette dans une autre, à la condition de remplir celle-ci exactement de mercure, sans y laisser la moindre bulle d'air; ce qui est facile en opérant avec du mercure très net et propre. L'état du mercure doit être vérifié avec soin par un examen préalable.

Si l'éprouvette renfermant le gaz est seulement humectée sur ses parois par le liquide, on l'évacue brusquement dans l'autre éprouvette : ce qui suffit souvent parfois. Sinon le transvasement dans une troisième éprouvette est nécessaire. On sépare ainsi une dose de

liquide même notable, en prenant soin de laisser une petite quantité de gaz dans la première éprouvette. S'il s'agit d'un volume de gaz mesuré au préalable, on refait ensuite la mesure, et l'on tient compte du gaz perdu, par un calcul proportionnel rigoureux.

Lorsque la dose du liquide est trop considérable, on peut avec un peu d'adresse et d'habitude ramener la séparation au cas précédent : surtout en opérant avec des tubes ou éprouvettes de diamètre faible et renfermant au plus 25^{cm^3} à 30^{cm^3} de gaz. A cet effet on dispose d'abord trois ou quatre éprouvettes remplies de mercure, d'une capacité analogue et exemptes de toute trace de bulle d'air.

On saisit de la main gauche l'éprouvette pleine de mercure, sur la cuve, près de la surface, en l'inclinant un peu à gauche et l'on prend de la main droite l'éprouvette contenant le gaz et le liquide. On l'incline et l'on en place l'orifice au-dessous de celui de l'autre éprouvette; puis on incline la première graduellement sur la droite, d'un mouvement lent et continu, jusqu'à ce que le liquide commence à s'écouler par sa partie inférieure et à remonter, soit dans l'éprouvette remplie de mercure, soit même à la surface de la cuve. On peut ainsi avec de l'exercice écouler tout le liquide, à l'exception d'une couche épaisse de 1^{mm} à 2^{mm}.

Pour plus de précaution, on suspend au besoin un moment l'écoulement du liquide, et l'on remplace l'éprouvette (où l'on en a fait passer la majeure partie) par une autre, toujours pleine de mercure. Ceci permet en outre de réserver le liquide qui a absorbé les gaz étrangers par d'autres vérifications.

En tous cas, on continue l'écoulement du liquide dans la nouvelle éprouvette, jusqu'à ce qu'une bulle ou deux du gaz restant s'y élèvent.

On suspend alors de nouveau l'opération et l'on procède à des évacuations successives du gaz, d'éprouvette à éprouvette nouvelle sur le mercure, jusqu'à séparation totale.

A ce moment, on mesure le gaz restant et l'on procède à son analyse ultérieure.

Toute cette série d'opérations peut être exécutée assez rapidement sur une grande cuve à mercure, et il est facile de vérifier, par des épreuves convenables, qu'on peut l'accomplir sans faire varier le volume total du gaz; c'est-à-dire sans y introduire la moindre trace d'air. En tous cas, le nettoyage exact et préalable du mercure est indispensable.

Quand il s'agit d'un faible volume, contenu dans un tube étroit, il suffit souvent d'y introduire une grosse baguette de verre pleine, de diamètre à peine inférieur, quoique mobile aisément. A l'aide de cette

baguette plus ou moins enfoncée, on détermine l'issue de la presque totalité du liquide intérieur, qui vient se répandre à la surface du mercure de la cuve. On essuie celle-ci bien complètement et l'on procède à un dernier transvasement.

Cependant, on préfère le plus souvent opérer avec moins de temps et une attention moins soutenue. On peut en effet séparer un gaz d'un liquide par d'autres artifices.

Emploi d'une éprouvette à robinet. — Le plus simple consiste à faire passer le gaz dans une petite éprouvette pourvue d'un robinet de verre supérieur soudé. On remplit à l'avance cette éprouvette de mercure, sans oublier le tube supérieur, en enfonçant le tout dans la cuve.

Puis on introduit dans cette éprouvette le gaz et le liquide, après avoir éliminé la majeure partie de ce dernier. On introduit alors l'éprouvette à robinet, tenue verticalement, au-dessous d'une éprouvette pleine de mercure, en veillant à ce qu'aucune bulle d'air ne rentre dans celle-ci. Puis on ouvre avec la main droite le robinet et le gaz remonte dans la dernière éprouvette. On referme le robinet,

Fig. 32.



quand on aperçoit le liquide arrivé dans le tube qui surmonte le robinet; mais en y laissant une bulle de gaz.

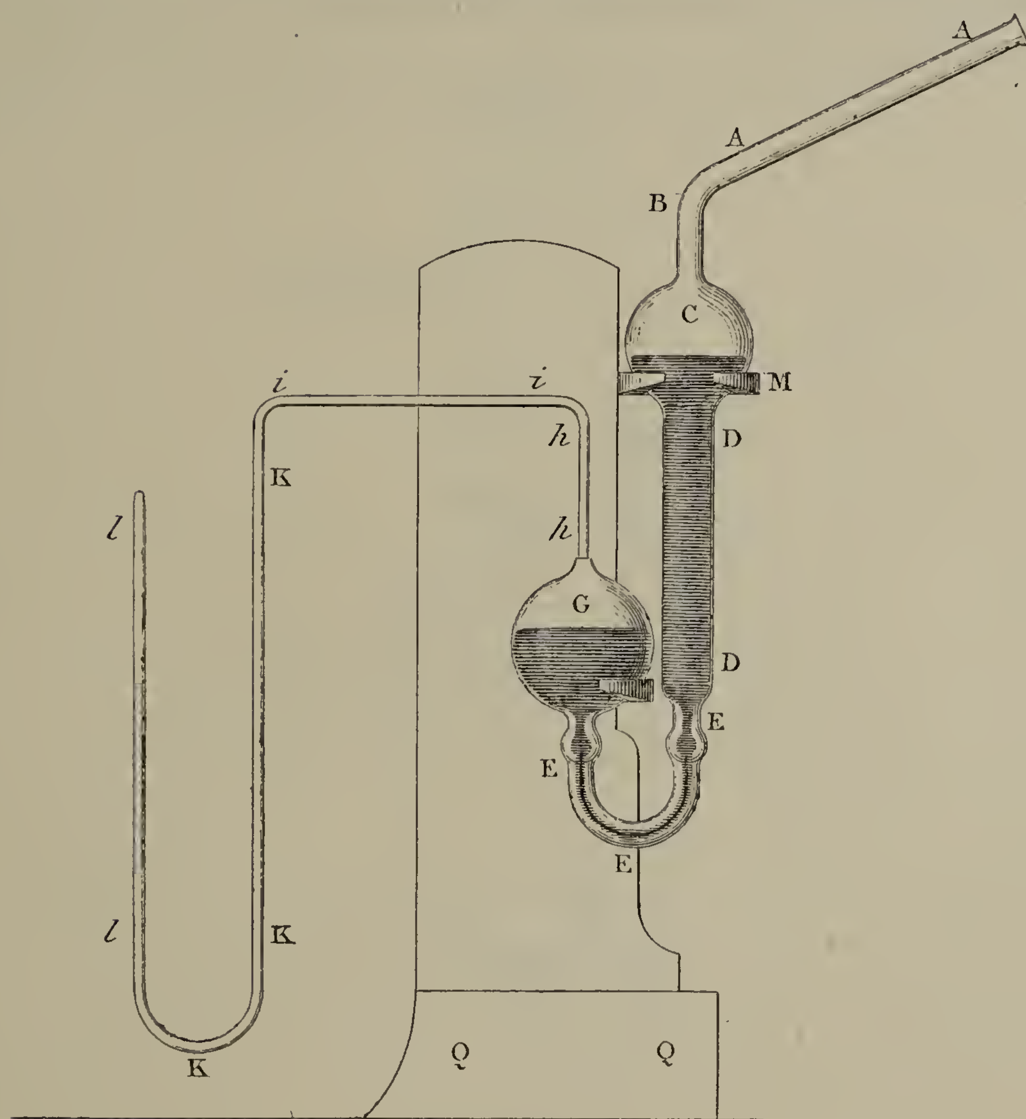
A ce moment on mesure exactement le gaz transvasé.

Si l'on n'a pas réussi à éviter le passage d'une goutte de liquide, on transvase dans une autre éprouvette.

Emploi de pipettes à gaz. — L'emploi de grandes pipettes pour la séparation des gaz et des liquides a été proposé pour constituer des chambres d'absorption. Elles peuvent servir surtout à séparer les gaz et les liquides. Ces instruments sont fragiles et réclament quelque habitude. La pipette Doyère, fixée à demeure sur un support, est commode comme instrument d'absorption; mais elle ne peut être employée sur la cuve à mercure.

La pipette mobile que j'ai imaginée est disposée au contraire pour cette destination. Les figures 33, 34 et 35 montrent la pipette en place et les dispositions de son pied, ou support en bois, destiné à la rendre

Fig. 33.



mobile, c'est-à-dire susceptible d'être enlevée à la main, par le cylindre DD, et replacée sur le support, aisément et sans le secours d'un aide. Voici le maniement de cet instrument :

On remplit la pipette entièrement de mercure, en versant ce liquide par l'embouchure large A, tenue presque verticalement et adaptée à un entonnoir; puis on introduit la pointe *l* dans l'éprouvette sur la cuve à mercure contenant le gaz. Cela fait, on aspire avec la bouche par la tubulure A; ou mieux à l'aide d'un ballon à robinet, dans lequel on a fait le vide.

Lorsque la pression a diminué dans une proportion représentée par la hauteur du tube *ll* (20^{cm} environ), le gaz de l'éprouvette est aspiré et il se précipite dans la boule G.

Dès que l'on a recueilli un volume suffisant, on diminue l'aspiration, tandis que l'on abaisse rapidement la pointe *l* au-dessous du niveau

du mercure de la cuve, lequel remplit aussitôt le tube *ll*. On retire alors la pipette et on la dépose sur son support.

Dans ces conditions on recueille dans la boule G le gaz isolé, ou tout au plus avec quelques gouttes de liquide, s'il en existait un dans l'éprouvette. Si l'on prolongeait trop l'aspiration, ce dernier finirait

Fig. 34.

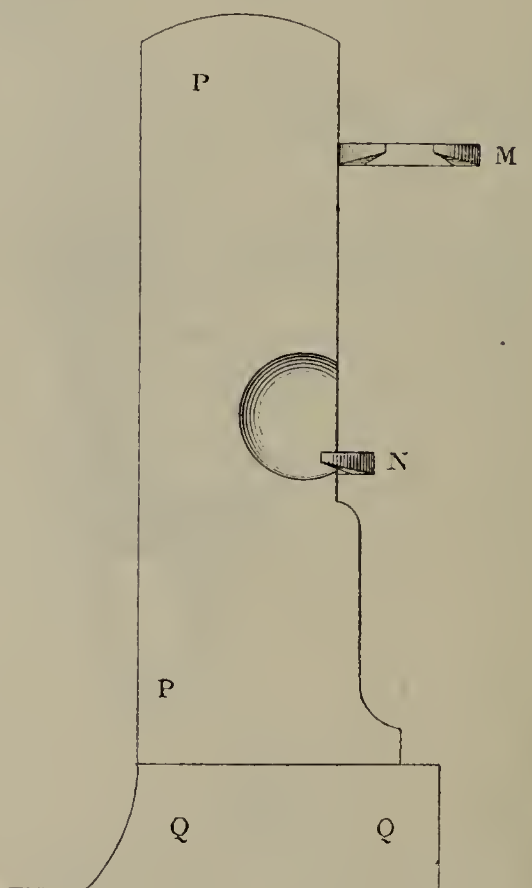
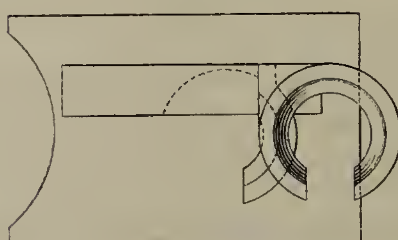


Fig. 35.



par être attiré à son tour; à moins d'un tour de main assez difficile à exécuter.

Le gaz ainsi emmagasiné doit être réintroduit plus tard, au cours des opérations, et surtout pour la mesure, dans une autre éprouvette, par exemple sur la grande cuve à mercure. A cet effet, on réintroduit sous cette éprouvette la pointe *l*; puis on refoule le mercure, soit par le jeu des poumons, soit au moyen d'un réservoir à gaz comprimé.

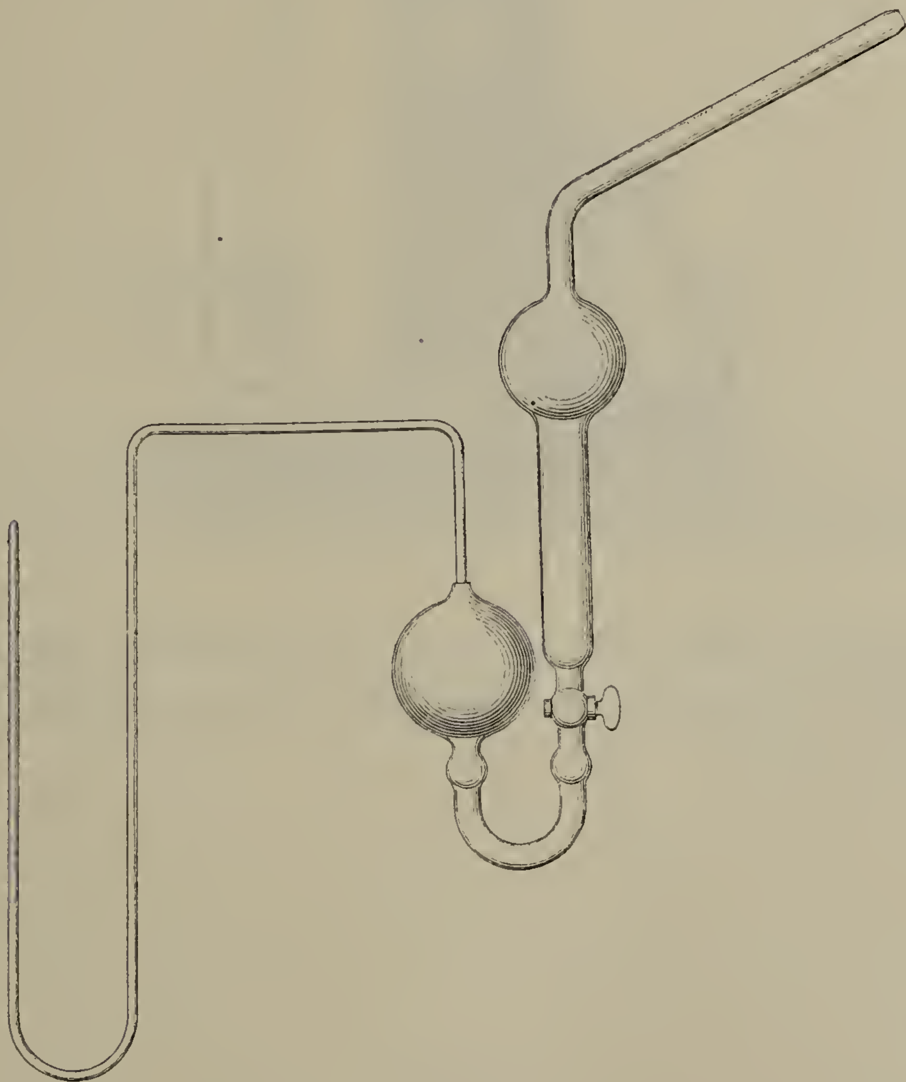
On peut même y parvenir plus rapidement par un tour de main

qui consiste à incliner convenablement la pipette, de façon à rendre presque horizontal le tube abducteur *ll*, tout en maintenant une hauteur de mercure notable dans le reste de l'appareil.

L'emploi de grands réservoirs à vide et à gaz comprimés permet de ménager la fatigue des poumons au cours de ces manipulations.

Pour régulariser la marche de ces aspirations et refoulements, on peut adapter à la pipette un robinet soudé (*fig.* 36).

Fig. 36.



On peut encore placer au-dessus de ce robinet une tubulure, sur laquelle on fixe un tube de caoutchouc mobile épais, rempli de mercure et terminé par une boule remplie de mercure (pipette Salet, *fig.* 37). En élevant ou en abaissant cette boule, on détermine les aspirations ou le refoulement. Mais ce dernier genre de pipettes est difficile à être manié par une seule personne, et il a l'inconvénient d'être fixé sur un support, lequel ne peut être mis en jeu en le plongeant dans la cuve à mercure ordinaire, comme ma pipette mobile. Il faut alors une cuve spéciale, cuve où les manipulations courantes sont impraticables.

Pour compléter cette étude des récipients des gaz, il conviendrait de parler maintenant des chambres à combustion subite, autrement

Fig. 37.



dites *eudiomètres*. Mais l'emploi de ces instruments étant lié intimement à l'étude des méthodes d'analyse, j'en réserverai la description pour le second Livre.

LIVRE DEUXIÈME.

LES MÉTHODES D'ANALYSE QUALITATIVE.

LIVRE DEUXIÈME.

LES MÉTHODES D'ANALYSE QUALITATIVE.

Les méthodes d'analyse gazeuse se partagent en deux groupes : méthodes qualitatives et méthodes quantitatives. Le Livre second est consacré aux premières.

Les méthodes qualitatives sont fondées sur l'examen des propriétés physiques : aspect, odeur, couleur, densité, osmose, etc.,

Et sur l'examen des propriétés chimiques :

Action de l'air et de l'eau en général;

Action de la chaleur;

Action de la lumière et spectroscopie;

Action de l'électricité dans ses formes multiples : arc, étincelles, effluves;

Action des dissolvants proprement dits : eau, alcool, benzine, acide acétique, etc.;

Action des agents ou réactifs chimiques, tels que : l'oxygène, l'ozone, le chlore, le brome, les corps oxydants ou oxydables, les hydracides, les acides sulfurique et azotique; les alcalis dissous ou solides, l'ammoniaque, les métaux libres, les oxydes et les sels métalliques; particulièrement les sels de fer, de cuivre, d'argent;

Ces divers agents chimiques étant employés à l'état libre ou à l'état dissous.

Nous allons passer en revue l'étude générale et spéciale de ces divers cas, et nous signalerons en même temps les méthodes et les appareils que chacun d'eux comporte; cette étude étant exposée dans une suite de Chapitres distincts.

CHAPITRE PREMIER.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Étant donné un gaz, ou un mélange de plusieurs gaz, on procède d'abord à son examen général.

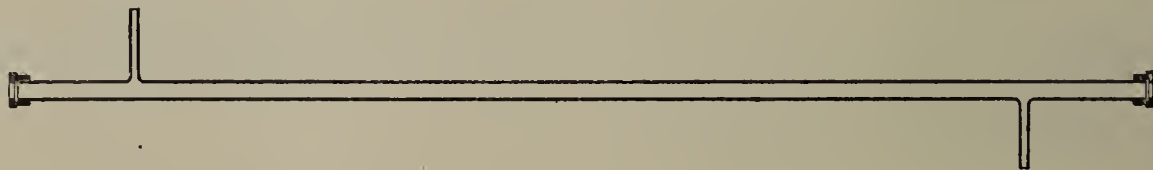
Couleur. — L'aspect des gaz est le même pour la plupart. Cependant plusieurs apparaissent comme colorés, même dans des flacons et récipients ordinaires; plus nettement sous une grande épaisseur, par exemple à travers l'axe d'un long tube droit.

Ainsi on observe immédiatement une couleur jaune verdâtre pour le chlore, jaune plus vive pour ses oxydes, rouge orangé pour le peroxyde d'azote et pour les vapeurs de brome.

Sous une grande épaisseur, on constate aisément la couleur bleue pour l'ozone, mélangé avec d'autres gaz; en l'observant par exemple dans un long tube terminé par deux plaques de verre parallèles, tube facile à construire dans un laboratoire (*fig.* 38).

La plupart des gaz renfermés dans des tubes de ce genre, traversés par la lumière du jour, sous une épaisseur de plusieurs mètres et examinés au spectroscope, fournissent des raies d'absorption spéciales. Ces tubes doivent être remplis par circulation. Pour les construire, on choisit des tubes de verre blanc, un peu épais, longs de 2^m. On y fait souder latéralement deux petits tubes, l'un adducteur, l'autre abducteur.

Fig. 38.



Les extrémités doivent être usées à la meule, bien parallèlement. On colle sur chaque bout une plaque de verre, à l'aide d'un peu de baume de Canada, ou substance analogue.

Odeur. — L'odeur de plusieurs gaz est caractéristique. Par exemple, celle de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène phosphoré, du gaz sulfureux, du chlore, de l'oxychlorure de carbone, de l'acide cyanhydrique ou du cyanogène, etc.

Mais il faut les respirer avec précautions, la plupart des gaz odorants étant irritants ou vénéneux. Aussi, pour le faire, se borne-t-on d'ordinaire à laisser échapper des appareils quelques bulles, qui se diffusent dans l'atmosphère, et que l'on respire à distance, très doucement.

L'odeur constitue d'ailleurs un phénomène subjectif, perçu par les différents observateurs avec une sensibilité très inégale.

Aspect. — La seule apparence des vases renfermant un gaz donne souvent des indications utiles.

A première vue, on reconnaît que plusieurs gaz, tels que le chlore, l'ozone, le gaz iodhydrique attaquent aussitôt le mercure.

Les gaz conservés en flacons, même sans mercure, fournissent aussi quelques indications utiles. Ainsi les flacons à gaz iodhydrique (recueilli par déplacement) ne tardent guère à montrer des dépôts bruns de periodure d'hydrogène. Les flacons d'hydrogène arsénié montrent des dépôts bruns, ou même jaunes d'arsenic, sous différents états allotropiques, résultant de sa décomposition spontanée. De même les hydrogènes antimonié, sélénié, telluré.

Les flacons renfermant du fluorure de silicium manifestent un dépôt blanc, résultant de la décomposition du gaz par les parois; surtout si celles-ci n'ont pas été strictement desséchées, et même avec du verre bien sec, les oxydes du verre étant lentement attaqués.

Dans les flacons de cyanogène, il se forme un léger dépôt jaunâtre de paracyanogène, etc.

Dans les flacons de gaz bromhydrique recueilli sur le mercure, on voit bientôt apparaître un dépôt blanc de bromure mercureux, corrélatif d'une formation d'hydrogène. S'ils ont été obtenus par déplacement, sans mercure, il s'y forme, au bout de quelques mois, quelques gouttes d'une solution très concentrée d'hydracide et de bromures, provenant de l'attaque lente des alcalis du verre. Dans tous les cas, les moindres traces de matière organique se manifestent bientôt par une coloration orangée, due au brome.

Les traces d'air, c'est-à-dire d'oxygène, qui ont pu subsister dans les flacons remplis sur le mercure avec du gaz chlorhydrique, y déterminent au bout de quelque temps l'apparition de taches blanches de chlorure mercureux.

De même avec l'hydrogène sulfuré, on voit apparaître du sulfure noir de mercure, etc.

Cet ordre de signes spécifiques permet aux familiers d'un laboratoire de soupçonner à première vue la nature du gaz contenu dans un flacon.

Densité. — La densité des gaz constitue un caractère numérique très important. Sa mesure tout à fait rigoureuse est une opération longue et compliquée. Mais on peut l'exécuter d'une façon approximative et plus sommaire, en remplissant par déplacement un ballon en verre de 150^{cm^3} à 250^{cm^3}, pourvu de deux tubes soudés, l'un pour l'entrée, pénétrant jusqu'au fond, l'autre pour la sortie; tubes portant tous deux des robinets. Ce flacon étant immergé sous l'eau, on connaît la température du gaz par celle de l'eau. Un baromètre donne la pression extérieure de l'atmosphère ambiante, sous laquelle le gaz s'échappe et le flacon se trouve rempli à la fin, au moment où l'on ferme les robinets d'entrée.

Ce ballon doit être séché et essuyé avec soin, puis pesé sur une balance sensible. On a soin de le peser rempli d'air, avant de commencer l'expérience; c'est-à-dire dans les mêmes conditions de pression et de température. On doit d'ailleurs mesurer d'avance le volume intérieur (joint à celui des tubulures), en pesant le vase plein d'eau. Cette dernière donnée étant connue une fois pour toutes pour un ballon donné, l'opération complète ne dure pas plus de 15 à 20 minutes et elle permet de calculer la densité du gaz à quelques millièmes près, par des formules connues.

Dans le cas où il s'agit d'un gaz rare et peu abondant, on peut procéder avec une quantité de gaz bien moindre, 50^{cm^3} ou 100^{cm^3}, et d'une façon plus expéditive encore, mais exacte seulement à 1 ou 2 centièmes près. On choisit une petite fiole ou ballon de verre mince, à fond plat, jaugée sur le col, à l'aide d'un trait extérieur, au voisinage de l'orifice, et à un niveau tel qu'on puisse y enfoncer exactement un bouchon de liège fin pour le clore.

On remplit ce vase de mercure sur la cuve, on y introduit le gaz jusqu'à déborder, on immerge la fiole ainsi remplie, le col en bas, sous le mercure, pour que le gaz en prenne bien la température, en maintenant le col pendant quelque temps avec une pince garnie de liège. On soulève alors de nouveau le vase, de façon à établir l'égalité de niveau entre la cuve et l'intérieur de la fiole. A ce moment, on ajuste le bouchon, pourvu au niveau voulu d'une légère rainure, et facile à obturer finalement. On essuie la fiole ainsi close et on la

pèse. Cela fait, on la débouche, l'orifice en haut, de façon à ne perdre aucune parcelle du mercure intérieur. On en remplace le gaz intérieur par de l'air, à l'aide d'une aspiration. Puis on pèse de nouveau flacon et bouchon réunis. En opérant avec soin, on obtient ainsi en peu de temps une donnée suffisante : je dis comme indication approximative.

L'étude des *propriétés osmotiques* des gaz, en particulier celle de leur diffusion dans l'air (sec) à travers une membrane ou un corps poreux, ou bien à travers de très petits trous ou fissures, offre beaucoup d'intérêt, et cette étude a parfois fourni des indications utiles dans certaines études, telle que celle de la densité de l'ozone.

Ces propriétés jouent, d'ailleurs, un rôle important dans les recherches relatives à la respiration animale et végétale. Mais leur détermination exacte est difficile, et elle n'a guère été utilisée jusqu'ici dans l'analyse des gaz. On se borne à en mentionner ici le principe.



CHAPITRE II.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — ACTIONS GÉNÉRALES DE L'AIR ET DE L'EAU.

Air. — L'action immédiate de l'air atmosphérique sur les gaz conduit à les distinguer aussitôt en *gaz fumants à l'air* et gaz sans action apparente.

Les gaz fumants à l'air (gaz chlorhydrique, fluorure de bore, etc.) doivent cette propriété à leur combinaison avec la vapeur d'eau que renferme l'atmosphère, laquelle dépend de son état hygrométrique. Cette combinaison forme des hydrates et des composés complexes, moins volatils que la vapeur d'eau. La vapeur est surtout épaisse avec les fluorures de bore et de silicium, à cause de la fixité relative des acides hydrofluosilique et hydrofluoborique.

L'air peut agir aussi par son oxygène, plus ou moins vite.

1° Il agit avec explosion immédiate sur les gaz dits spontanément inflammables, tels que l'hydrogène phosphoré renfermant un peu de phosphure liquide, ou même employé à pression réduite; l'hydrogène silicé; l'acétylène bromé, et diverses autres vapeurs.

2° L'oxygène s'unit immédiatement au bioxyde d'azote, avec formation tranquille de vapeurs rouges de gaz hypoazotique.

3° Les *actions lentes* de l'oxygène de l'air sur les autres gaz ne sont pas moins nécessaires à signaler. Ainsi il réagit, surtout avec le concours de l'humidité, pour décomposer peu à peu l'hydrogène sulfuré, en en précipitant le soufre : réaction extrêmement nuisible à la conservation des eaux sulfureuses employées en médecine. De même l'acide sulfureux humide est changé rapidement par l'oxygène en acide sulfurique; l'acide iodhydrique précipite de l'iode, etc.

Eau. — L'action de l'eau seule sur les gaz donne lieu à des observations immédiates. Tous les gaz sont solubles dans l'eau, mais inégalement.

Dans les essais extemporanés, exécutés en introduisant quelques centimètres cubes d'eau dans une éprouvette, on distingue :

Les *gaz très solubles* dans l'eau (gaz chlorhydrique, ammoniac);

Médiocrement solubles (gaz carbonique, sulfhydrique, acétylène);

Presque insolubles (hydrogène, oxygène, azote, oxyde de carbone, etc.).

On recherche ensuite les réactions spéciales des corps dissous (acidité, alcalinité, aptitudes décolorantes, etc.).

Quelques-unes de ces dissolutions, celles des hydracides dérivés du chlore et analogues, sont de véritables combinaisons, douées d'une certaine stabilité, quoiqu'en partie dissociables par distillation. Aussi n'en retire-t-on le gaz dissous (par l'action de la chaleur ou du vide ou par diffusion dans un autre gaz) que dans des liqueurs extrêmement concentrées.

Mais il en est autrement de la plupart des gaz dissous, même très solubles, tels que le gaz ammoniac, ou l'oxyde de méthyle; leurs dissolutions étant décomposables aussitôt par diffusion, élévation de température, ou diminution de pression.

Souvent même la solubilité dans un menstrue déterminé tel que l'alcool pur, étant notablement plus grande que dans l'eau et même dans l'alcool étendu de son volume d'eau, il suffit de mélanger les deux liquides pour dégager une partie du gaz dissous dans le premier menstrue. Cette circonstance se présente en particulier pour les carbures d'hydrogène dissous dans l'alcool, ou dans l'acétone.

En tout cas, l'action dissolvante de l'eau sur les gaz, à différents degrés, est universelle, et cette propriété ne doit jamais être oubliée lorsqu'on emploie dans les analyses gazeuses la méthode des dissolvants.

Au même point de vue, il convient de rappeler que toute eau qui a subi le contact de l'air renferme nécessairement une petite dose d'azote, d'oxygène et une trace d'acide carbonique, et qu'elle partage aussitôt ces gaz avec le gaz de l'éprouvette.

Dans le cas où l'eau a été purgée de l'air dissous par ébullition, elle en reprend quelque dose *instantanément,* dès qu'elle se refroidit à son contact, circonstance souvent oubliée par les analystes.

Quant à l'eau ordinaire, non distillée, elle renferme, en outre, des sels calcaires, des chlorures, des carbonates, des sulfates, etc., susceptibles d'entrer en réaction avec certains gaz dans les éprouvettes.

L'action de l'eau sur les gaz donne lieu, non seulement à des essais généraux, tels qu'ils viennent d'être signalés, mais à des réactions spéciales, qui seront étudiées plus loin.



CHAPITRE III.

ACTION CHIMIQUE DE LA CHALEUR SUR LES GAZ. ANALYSE PYROGÉNÉE.

La chaleur exerce sur les gaz une action physique de dilatation, dont nous ne nous occuperons pas, et des actions chimiques, qui peuvent être utilisées dans l'analyse : leur emploi constitue l'*analyse pyrogénée*, fort employée par les chimistes des siècles antérieurs à Lavoisier et même au commencement du XIXe siècle pour l'analyse quantitative. Aujourd'hui elle peut encore rendre bien des services dans l'analyse des gaz. La chaleur, en effet, produit trois genres d'effets sur les gaz, savoir : transformation isomérique, combinaison, décomposition brusque ou lente.

1° Ainsi elle transforme *isomériquement* l'ozone en oxygène, et cela d'autant plus vite que la température est plus élevée, jusqu'à un degré où l'ozone pur détone (vers 300°), en redevenant oxygène ordinaire. La chaleur produit aussi des changements isomériques sur les carbures d'hydrogène : par exemple, sur le triméthylène transformé en un gaz isomère, le propylène;

Ou bien des polymérisations : acétylène C^2H^2 changé lentement en benzine C^6H^6 vers 400° à 500°.

2° La chaleur produit des *décompositions* plus ou moins rapides. Elles peuvent être brusques, et même explosives, lorsqu'on fait agir subitement la chaleur rouge sur les oxydes du chlore sous la pression atmosphérique; ou bien sur l'acétylène comprimé à plusieurs atmosphères. Ces explosions n'ont lieu que sur des composés endothermiques, résolubles en éléments avec dégagement de chaleur.

Dans la plupart des cas, la séparation pyrogénée des éléments d'un corps composé est progressive : tantôt exothermique (acétylène); tantôt endothermique et, dans ce dernier cas, soit réversible par refroidissement (dissociation : hydrogène sulfuré), soit non réversible (gaz ammoniac).

3° Les *combinaisons* exigent le plus souvent, pour être provoquées, une certaine élévation de température; la combinaison pouvant être subite, si elle est d'ailleurs exothermique (hydrogène et oxygène), avec ou sans dissociation.

Appareils. — Indiquons brièvement les appareils employés pour étudier l'action de la chaleur sur les gaz, en nous bornant à ceux qui peuvent être utilisés dans les conditions sommaires et rapides de leur analyse pyrogénée.

S'agit-il de *phénomènes explosifs,* c'est dans les eudiomètres qu'on procède, en déterminant le phénomène soit par une réaction locale (étincelle, fil rougi, allumette enflammée), soit par un courant électrique.

Pour les *actions* moins instantanées mais encore *rapides,* on a recours à des tubes de verre ou de porcelaine traversés par un courant gazeux; suivant des dispositions courantes dans les laboratoires, mais telles que l'influence de la chaleur sur un volume donné de gaz s'exerce pendant un temps très court;

Pour les *actions lentes,* on renferme les gaz dans des tubes scellés ou dans des cloches courbes, en verre ou en quartz : les premiers ne pouvant être portés vers 600° à 700°, sans se ramollir; les seconds pouvant supporter jusqu'à des températures voisines de 1500°.

Rappelons d'ailleurs que, d'après mes expériences ([1]), les *substances vitreuses,* verre ou quartz, une fois amenées à l'*état de ramollissement,* deviennent *perméables* aux gaz, par des effets d'endosmose. Elles commencent alors à se gonfler, ou à s'aplatir, en raison de l'inégalité entre les pressions intérieures et celles du milieu ambiant. Si la température continue à monter, elles se soufflent, ou se percent; conditions où les résultats des expériences sont perdus.

(1). *Cloches courbes.* — On désigne sous ce nom des tubes de verre dur, ou de quartz, capables de contenir 25^{cm^3} à 30^{cm^3} de gaz. Leur extrémité recourbée est fermée à la lampe et leur branche droite ouverte.

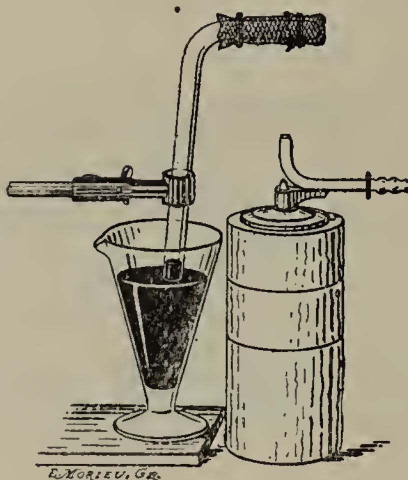
J'emploie couramment ces cloches pour l'analyse pyrogénée des gaz.

On y introduit un volume de gaz exactement connu, mesuré sur la cuve à mercure. On bouche l'orifice avec un bouchon de liège fin et fortement enfoncé, et l'on transporte la cloche dans un vase contenant du mercure, tel qu'un verre à pied de 150^{cm^3} à 250^{cm^3} de préfé-

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* 8e série, t. VI, p. 145 à 174.

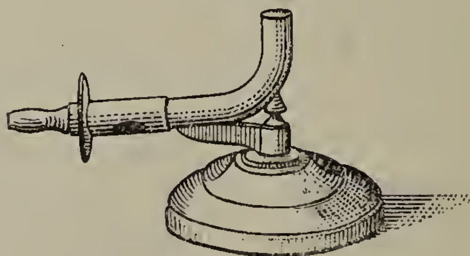
rence. On fixe la cloche courbe à l'aide d'un support bilatéral, qui la maintient suspendue au sein du mercure.

Fig. 39.



D'autre part, on entoure la partie courbe avec une toile métallique en fer, serrée avec un fil de cuivre, et on la chauffe au moyen d'un bec de gaz, tel que le bec cintré que j'ai imaginé en 1863 pour ce genre d'expériences. Le réglage de ce bec est beaucoup plus facile que celui du bec Bunsen ordinaire, surtout pour les très petites flammes.

Fig. 40.



Bec cintré Berthelot.

La température est plus ou moins élevée, suivant la distance et le volume de la flamme. A l'extrémité, celle-ci enveloppe la partie courbe.

La température ne doit pas être poussée au-dessus du point de ramollissement du verre; c'est-à-dire vers 550° environ avec un verre dur ordinaire; vers 750° avec du verre d'Iéna; vers 1400° avec le quartz.

Au delà de ce terme, le tube se ramollit; il se gonfle ou s'aplatit, selon que la pression intérieure est, ou devient, supérieure, ou inférieure à la pression atmosphérique. En même temps, il reçoit l'empreinte de la toile métallique, qui s'y incruste si l'on chauffe trop fort. Dans ce cas, le tube est exposé à se briser pendant le refroidissement.

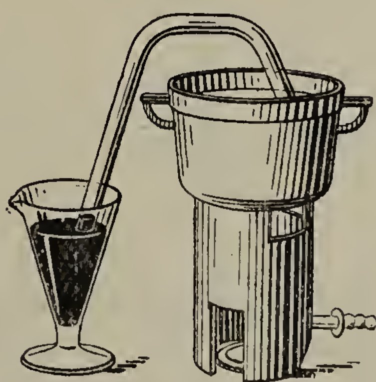
On maintient ainsi l'extrémité courbe du tube à une température élevée pendant un certain temps, quelques heures au plus; tandis que la région voisine du mercure demeure soumise à une température rapprochée de celle du milieu ambiant. Dans les autres régions de la

cloche, règnent des températures intermédiaires. Vers le bas, se condensent les produits liquides ou solides des réactions accomplies au rouge.

L'emploi du bouchon de liège maintient le volume constant; ce qui est utile, car autrement l'échauffement est accompagné par une série continue d'oscillations irrégulières de la colonne mercurielle, dans la portion immergée au sein du mercure et au-dessus.

Si l'on voulait opérer à une température inférieure au rouge sombre, il faudrait donner à la branche close de la cloche courbe une

Fig. 41.



courbure plus accentuée, se rapprochant de celle d'un tube en U renversé, à branches inégales. On tient alors cette branche immergée dans un petit bain de plomb fondu, d'alliage fusible, d'huile, ou d'eau chaude, suivant les cas; ce bain étant maintenu à température constante.

(2). *Tubes scellés.* — On peut, au contraire, opérer avec des tubes scellés, ce qui permet de régler la température à laquelle le tube est maintenu en maintenant la température constante et uniforme pour toutes leurs parties : ce qui se réalise au moyen de tubes en verre, ou en quartz. Les premiers se travaillent à la lampe d'émailleurs; les seconds, au chalumeau oxyacétylénique.

Les tubes scellés se prêtent surtout aux températures constantes et longtemps prolongées. Jusque vers 400°, on peut les chauffer dans un bain d'eau ou d'huile; en observant des conditions que j'ai tenu plus d'une fois à définir avec rigueur.

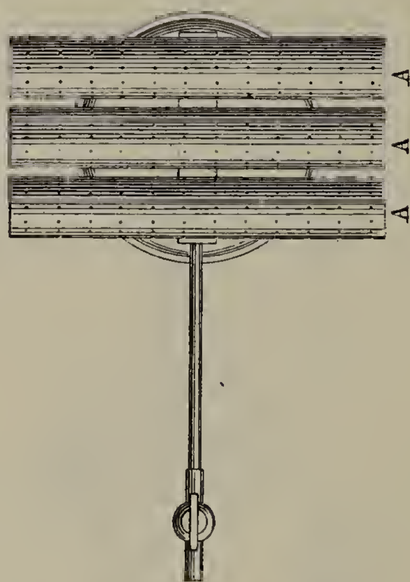
De 400° à 550°, on peut opérer à des bains d'alliage fusible, la température étant réglée avec de petits thermomètres à air [1].

---

[1] *Voir* un modèle courant, de petites dimensions et facile à mettre en œuvre, même au sein d'une cornue tubulée, dans mon *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 300-318.

D'une façon plus pratique, on peut chauffer les tubes scellés sur un petit appareil constitué par trois cylindres creux de tôle, horizontaux,

Fig. 42.



longs chacun de 12^{cm} à 15^{cm} et percés d'un grand nombre de trous (*fig.* 42). Le tube enveloppé d'une toile métallique est déposé horizontalement sur deux gros fils de fer, et le tout recouvert d'une sorte de toit (*fig.* 43 et 44).

Fig. 43.

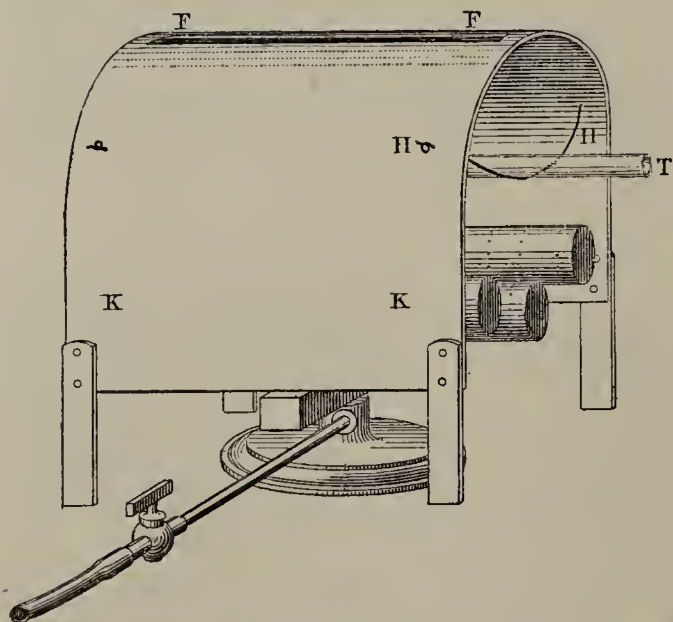
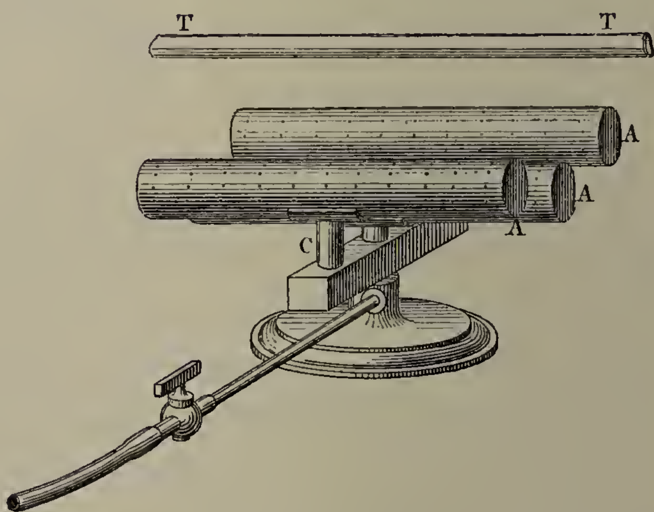


Fig. 44.

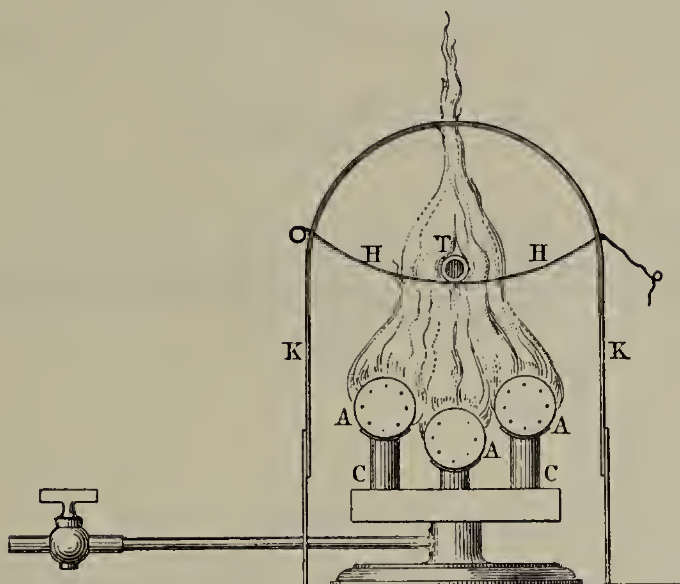


On obtient ainsi aisément les températures voisines du rouge sombre, en réglant la flamme (*fig.* 45), et l'on en détermine la température en juxtaposant, au tube mis en épreuve, un petit tube de verre dur, plein d'air, fermé d'un bout, à effilure ouverte de l'autre, laquelle est susceptible d'être close à la lampe à un moment donné.

En ouvrant ce tube sur le mercure après refroidissement, pesant

le mercure rentré, puis pesant le poids total du mercure susceptible

Fig. 45.



de remplir complètement le tube, on peut calculer d'une façon expéditive et à quelques degrés près la température que l'air possédait dans le milieu où se trouvait le tube au moment de la clôture.

De 600° à 1500°, il est commode de maintenir un tube scellé de verre ou de quartz à une température constante, par le chauffage électrique d'un tube plus large de terre, au sein duquel on dépose le tube de verre ou de quartz, enveloppé d'une feuille mince de platine.

Quel qu'ait été le procédé de chauffage employé, le tube scellé contenant les gaz et autres matériaux, après avoir été soumis à l'échauffement pendant un temps donné à température aussi constante que possible, est ensuite ramené à la température ordinaire : lentement s'il s'agit du verre, brusquement si l'on veut dans le cas du quartz. Ce dernier peut même être immergé instantanément dans l'eau froide sans se rompre ; propriété précieuse pour constater autant que possible l'état antérieur de son contenu, toutes les fois que cet état ne change que lentement avec la température.

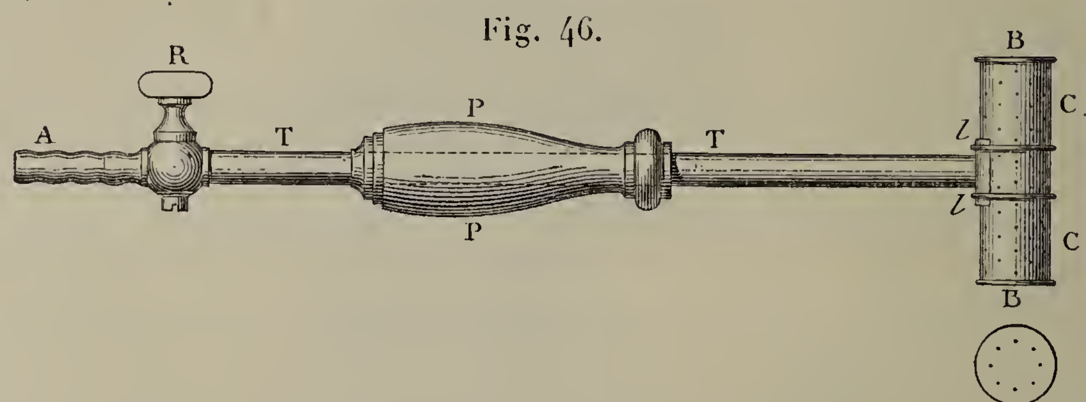
En définitive, on ouvre, sur le mercure, le tube scellé; on en extrait les gaz et l'on mesure exactement le volume de ces gaz ; l'on fait ensuite l'analyse des produits gazeux, liquides, solides, par les voies convenables.

C'est ainsi, par exemple, qu'on définira les changements survenus dans la composition d'un mélange gazeux maintenu à température constante; ces changements étant susceptibles de permettre de définir la nature et la proportion des éléments du système.

(3). On se borne parfois à chauffer jusque vers la température de fusion la partie supérieure d'une éprouvette dressée sur la cuve à mer-

cure, pourvu que l'éprouvette ne soit pas trop *épaisse;* ce que l'on réalise, avec quelque précaution, au moyen d'un petit cylindre creux de tôle tenu à la main, et percé d'une multitude de trous sur toutes ses parois, de façon à produire des petites flammes enveloppantes (*fig.* 46).

Fig. 46.



Citons quelques exemples de ces analyses pyrogénées, spécialement de celles qu'on réalise dans une cloche courbe.

La plupart des *combinaisons de l'hydrogène avec les autres éléments* sont décomposées au-dessous du rouge sombre.

Ainsi l'hydrogène arsénié se résout en hydrogène libre et arsenic métallique, qui se condense dans les parties froides : c'est la réaction utilisée dans l'appareil de Marsh.

De même, l'hydrogène antimonié, l'hydrogène silicé, sélénié, telluré, le gaz iodhydrique (avec dissociation).

Au rouge vif, le gaz ammoniac est décomposé plus ou moins rapidement, sans dissociation. De même le cyanogène. Au contraire, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène sulfuré le sont avec dissociation, etc.

Les hydrocarbures gazeux sont décomposés par la chaleur, avec séparation d'hydrogène libre et de carbone, ou de carbures d'hydrogène, diversement condensés suivant la température et la durée de l'expérience : l'acétylène notamment.

Les *gaz* renfermant à la fois du *carbone, de l'hydrogène et du chlore,* tels que le chlorure de méthyle, chauffés au rouge, fournissent de l'acide chlorhydrique libre, du carbone et des hydrocarbures.

Les gaz *carbonés* contenant de l'*oxygène* et de l'*hydrogène* donnent de l'eau, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et des carbures d'hydrogène.

L'*oxychlorure de carbone* donne du chlore; l'*oxysulfure de carbone,* du soufre, etc.

Toutes ces décompositions, d'une constatation facile et prompte dans une cloche courbe, sont utilisables pour l'analyse pyrogénée des gaz.

CHAPITRE IV.

ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES GAZ. — ANALYSE SPECTROSCOPIQUE.

§ 1. — Effets chimiques.

L'action de la lumière sur le gaz doit être envisagée à la fois dans l'ordre des phénomènes physiques et dans l'ordre des phénomènes chimiques.

Au point de vue chimique, la lumière décompose certains gaz, tels que le gaz iodhydrique, surtout sensible à la lumière solaire directe, qui le réduit progressivement en hydrogène et iode, ou plutôt periodure d'hydrogène. Mais l'action chimique de la lumière est lente et elle s'exerce de préférence par les radiations à courte période (violet, bleu, etc.). Les radiations à longue période (orangé, jaune) sont d'ordinaire peu efficaces.

La plupart des gaz ne sont pas modifiés par la lumière ordinaire. On sait, par contre, que la chlorophylle des plantes décompose l'acide carbonique avec séparation d'oxygène, sous l'influence de la lumière.

En sens contraire, la lumière active l'action oxydante de l'oxygène sur les composés organiques.

Si la lumière est intense, elle détermine la combinaison explosive du chlore avec l'hydrogène et avec l'acétylène. Dans tous les cas, elle provoque la réaction plus ou moins rapide du même élément sur les composés organiques, avec formation de produits chlorés par addition ou substitution.

La combinaison de l'oxyde de carbone avec le chlore a lieu également, quoique plus lentement, sous l'influence de la lumière solaire.

L'action du brome est également activée par la lumière, quoique à un moindre degré.

Ces phénomènes sont bien connus et ils ne doivent pas être perdus de vue dans l'étude des mélanges gazeux.

Revenons maintenant aux actions physiques de la lumière : je parlerai surtout des propriétés optiques qui intéressent l'analyse gazeuse.

§ 2. — Spectroscopie.

L'étude spectroscopique des gaz fournit deux ordres de résultats tout à fait distincts, savoir :

1° *Les raies et bandes d'absorption,* résultant du simple passage de la lumière à travers une épaisseur considérable de gaz. L'observation de ces raies et bandes sur les gaz purs exige des appareils spéciaux, d'une application délicate. Elle n'est guère appliquée en général que pour les liquides renfermant certains gaz dissous, notamment pour le sang ayant dissous de l'oxyde de carbone. Ce sang manifeste des bandes d'absorption extrêmement sensibles et qui sont signalées dans tous les traités de Physiologie et de Médecine légale.

2° *Les raies et bandes développées lorsque les gaz sont traversés par l'étincelle électrique.*

On sait quels services la spectroscopie ainsi étudiée rend aujourd'hui à l'analyse chimique, surtout pour la recherche des éléments métalliques. Cependant, son application courante à la reconnaissance des gaz offre quelques difficultés. En effet, c'est surtout à l'aide des tubes à gaz raréfiés, dits *tubes de Plücker,* et d'une disposition spéciale, que l'on a coutume de procéder. Les résultats obtenus sont susceptibles d'une très grande précision; mais la construction des tubes exige des manipulations longues et compliquées, qui ne répondent pas aux conditions expéditives d'une analyse courante.

A la vérité, on peut recourir à une variante de ces tubes, constituant un appareil que je mets en œuvre dans mes cours du Collège de France depuis bien des années. Il consiste dans un tube barométrique, long de $0^m,80$ environ, d'un diamètre de 15^{mm} à 20^{mm}, surmonté d'une petite chambre verticale, ou double capacité superposée, avec un étranglement capillaire intermédiaire, et un fil de platine soudé dans le verre.

Cette chambre est disposée entre deux petits robinets de verre : l'un inférieur, s'ouvrant entre l'espace barométrique et la petite chambre; l'autre supérieur, s'ouvrant entre cette chambre et l'atmosphère. Au-dessous du robinet inférieur, dans la paroi même du tube, est soudé un second fil de platine.

La longueur totale du système, chambre et baromètre soudés ensemble, est de 1^m.

On l'enfonce complètement dans une *cuve* à mercure, cylindrique et *profonde* de plus d'un mètre; de façon à la remplir régulièrement

de mercure qui y pénètre de bas en haut, sans y laisser aucune bulle d'air. Cela fait, on referme le robinet supérieur et l'on soulève le tube, verticalement et presque complètement : ce qui réalise le vide barométrique jusque dans la double capacité des chambres supérieures.

Cela fait, il est facile de faire arriver par en bas une seule bulle du gaz que l'on se propose d'examiner, par l'orifice du tube barométrique ouvert (c'est-à-dire immergé sous le mercure). La bulle y monte, en se dilatant, jusque dans les chambres barométriques supérieures, dont elle remplit la double capacité, ainsi que l'étranglement capillaire qui les sépare.

On a dit plus haut comment deux fils de platine sont soudés à l'avance, un dans chacune de ces deux capacités, l'une des extrémités de chaque fil en dehors du tube, à l'air libre, et l'autre à l'intérieur : ce qui permet de faire passer un courant électrique à travers le gaz raréfié.

On dirige un spectroscope sur l'étranglement capillaire et l'on observe les raies et bandes, à la façon ordinaire.

Un appareil ainsi disposé n'exige pas que l'opérateur construise un tube spécial pour chaque gaz et qu'il fasse pénétrer le gaz raréfié. en y faisant le vide, opérations longues et compliquées. Mais cet appareil est fragile et il exige une cuve profonde, d'excellents robinets et son maniement réclame beaucoup d'adresse des opérateurs. En outre, il doit être nettoyé avec soin; surtout si le passage de l'étincelle y détermine des dépôts par décomposition, ou sublimation.

Voilà pourquoi j'ai été amené à simplifier ce procédé d'analyse, à l'aide des dispositions suivantes, qui permettent d'opérer sans difficulté, sur une cuve à mercure ordinaire de petites dimensions, et avec quelques centimètres cubes seulement de gaz, *maintenus à la pression atmosphérique*.

Les figures ci-jointes représentent les dispositions adoptées.

Le tube à gaz T (*fig.* 47) est un simple tube de verre, large de 10^{mm} à 12^{mm}, traversé à sa partie supérieure par un fil de platine *f* soudé. La longueur du tube est de $0^m,10$ à $0^m,12$. Son diamètre intérieur peut varier de 7^{mm} à 15^{mm}, suivant que l'on opère sur un volume plus ou moins grand.

Dans ce tube pénètre un autre tube *tt*, capillaire, disposé en forme de siphon renversé (*fig.* 48), et contenant dans son intérieur un long fil de platine, dont les extrémités *f* sont soudées aux deux bouts du tube capillaire, qu'elles dépassent.

Un bouchon de liège, non figuré, réunit le tube capillaire au tube enveloppant et permet d'y faire glisser ce dernier à l'intérieur; de

façon à régler à volonté la distance explosive que doit traverser l'étincelle électrique, entre les deux pointes de platine (*fig.* 49).

Fig. 47.

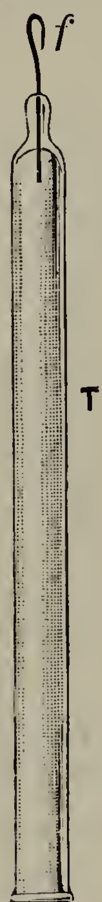
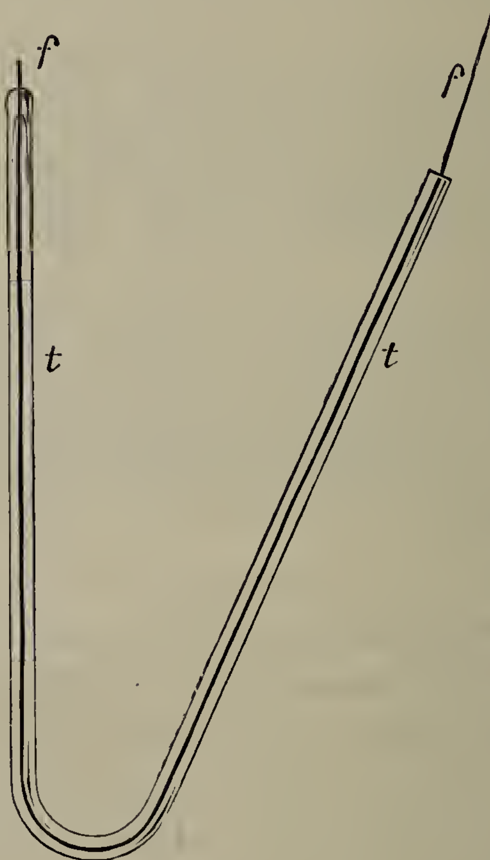


Fig. 48.



Le bouchon lui-même est d'ailleurs pourvu, soit d'une rainure latérale, soit d'un petit bout de tube capillaire, librement ouvert aux deux bouts, de façon à amortir l'effet des chocs électriques et des variations brusques de pression qui en résultent, entre l'intérieur du large tube et la cuve à mercure.

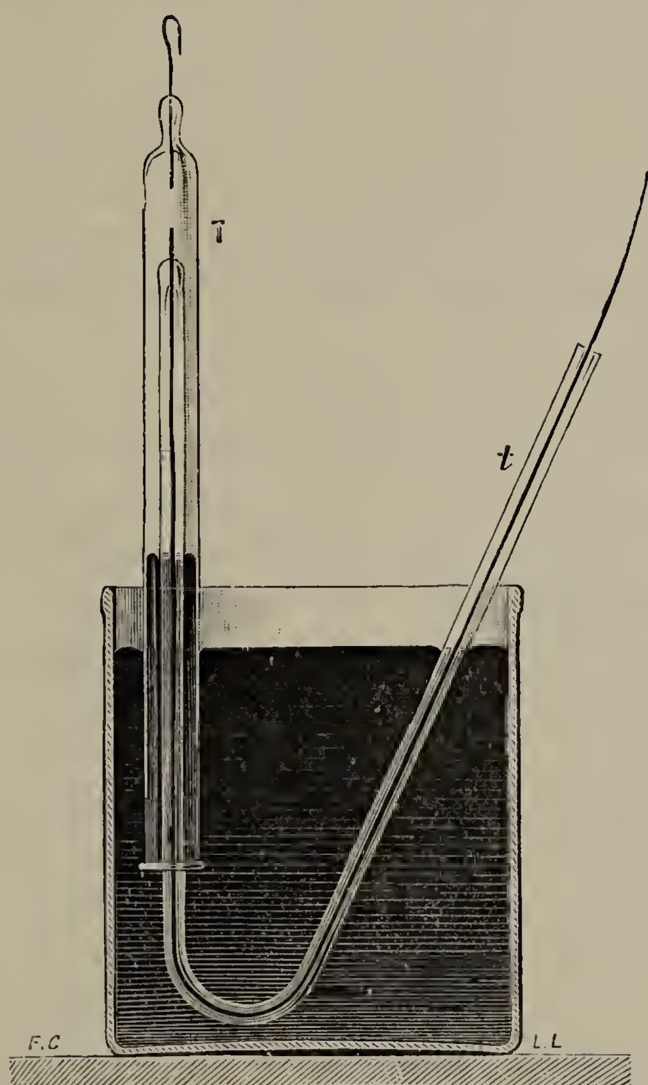
Voici comment on met en œuvre l'appareil qui précède. On remplit de mercure sur une cuve ordinaire le large tube. Puis on y fait arriver quelques centimètres cubes (voire quelques dixièmes de centimètres cubes) du gaz à étudier. On introduit alors le tube capillaire, muni de son bouchon. On transporte le tout, s'il y a lieu, sans y laisser pénétrer d'air sur une cuvette de porcelaine, maintenue temporairement à la main au-dessous de la surface de la grande cuve à mercure; la cuvette étant de la forme de celles que j'ai coutume d'employer pour les expériences faites avec le concours de l'effluve.

Le tube est fixé verticalement devant un spectroscope.

On met la partie extérieure des deux fils de platine en communication avec une bobine d'induction, de façon à y faire passer une série d'étincelles. Les raies et bandes caractéristiques du gaz apparaissent aussitôt. Pour les apercevoir dans toute leur netteté, il convient de :

1° Régler la distance explosive des deux pointes de platine intérieures; ce qui se réalise aisément, en faisant glisser plus ou moins le tube capillaire à frottement dans son bouchon;

Fig. 49.



2° Régler l'intensité des étincelles de la bobine, en employant ou en supprimant un condensateur (bouteille de Leyde extérieure), et faisant varier la période de l'interrupteur, ainsi que l'intensité du courant de charge.

En un mot, par des artifices connus et des tâtonnements faciles à réaliser d'une façon extemporanée, on réussit ainsi en quelques minutes à assurer au phénomène spectral le maximum de netteté pour un gaz donné; tout en évitant d'atteindre la durée d'expérience et le degré d'intensité où le spectre du platine pourrait compliquer les phénomènes.

On doit d'ailleurs viser de préférence la partie moyenne du trait de feu et ne faire agir le courant, chaque fois, que pendant quelques secondes. On évite une durée notable du flux d'étincelles, qui échaufferait les fils et finirait par déterminer la rupture du verre. Un flux

trop considérable d'étincelles aurait d'ailleurs cet autre inconvénient de produire des trajets lumineux multiples : ce qui rend moins précise la définition des raies projetées sur l'échelle du spectroscope.

A ce point de vue, les dispositions que je signale ici ne sont pas aussi délicates que celles des tubes à gaz raréfiés, qui demeurent préférables pour la définition absolue des raies. Mais ces dispositions offrent des avantages pratiques incontestables pour l'analyse proprement dite des gaz et elles permettent d'introduire dans les études courantes, exécutées immédiatement en vue de l'étude d'un gaz quelconque, et sans manipulations spéciales, la certitude de manifestations et de mesures spectroscopiques suffisamment exactes pour les comparaisons analytiques.

Le spectroscope employé dans mes essais est un instrument à deux systèmes de prismes, construits par Pellin, qui sépare nettement les deux raies du sodium. On opère le jour, dans une pièce un peu sombre, en masquant, par un écran, aux yeux de l'opérateur, le bec de gaz qui éclaire l'échelle graduée.

Cette échelle a été repérée à l'aide des raies suivantes :

Points ayant servi à la construction de la courbe spectroscopique.

		Division de l'échelle.	λ des Tables (¹).
			μ
Li	rouge	29,0	0,6705
H	rouge	39,0	0,6562
Li	jaune rouge	78,6	0,6102
Na	milieu de la raie dédoublée	100,0	0,5893
Hg	verte	157,0	0,5460
O	bleu	179,0	0,5210
Tl	bleu verdâtre	174,0	0,5349
Mg	raie verte, la plus à gauche des trois raies brillantes vertes.	204,0	0,5183
H	raie bleue	277,0	0,4861
Mg	violette	403,0	0,4483

(¹) D'après M. A. de Gramont, dans l'*Agenda du chimiste* (1898).

Voici quelques indications relatives à cette courbe :

Divisions.			Longueurs d'onde.			Différence pour une division.
						μ
40	à	50	0,6545	à	0,6416	0,0129
90	à	100	0,5983	à	0,5840	0,0143
200	à	220	0,5206	à	0,5105	0,0056
300	à	330	0,4785	à	0,4685	0,0033
400	à	440	0,4491	à	0,4389	0,0025

D'après ces indications, chaque division de l'échelle répond à environ 13 unités du dernier ordre parmi les longueurs d'onde, dans le rouge et bleu, et à 2,5 unités, dans le violet à l'extrémité opposée. Comme on peut estimer aisément une demi-division, on voit que la précision est moindre dans le rouge. En général, la dernière décimale est incertaine.

Les indications qui vont suivre sont des données empiriques, destinées à montrer l'application pratique de la méthode à l'analyse des divers gaz simples ou composés, ces gaz étant pris en général à l'état de pureté. Aussi ne comprennent-elles que les raies le plus nettement perceptibles. Quand les gaz sont mélangés, il arrive qu'un certain nombre de raies s'atténuent et même disparaissent, en raison des proportions de chaque gaz et des intensités relatives des raies. La sensibilité de l'œil de l'observateur joue ici un rôle non douteux. Avec les gaz composés, l'action de l'étincelle doit être étudiée surtout au début. Dans tous les cas, chaque observation ne doit durer que quelques secondes, tant afin de réduire l'influence de la décomposition que de diminuer l'échauffement du gaz et les chances de rupture de l'éprouvette, au point de soudure du fil de platine. On répète plusieurs fois chaque observation. Lorsqu'on opère sur un gaz décomposable avec précipitation d'un corps solide, le dépôt de celui-ci sur les parois de l'éprouvette ne tarde pas à masquer les raies et à arrêter l'observation.

Spectre des gaz sous une pression voisine de la pression atmosphérique.

Bobine d'induction longue de 40^{cm}, avec bouteille de Leyde; deux accumulateurs; interrupteur vibrant à très courte période.

L'examen du gaz a lieu dans une éprouvette renfermant de 5^{cm^3} à 10^{cm^3} de gaz environ.

Les raies appartenant à d'autres éléments que ceux du gaz étudié

en portent l'indication. Les raies accidentelles attribuables au platine seront signalées dans les Tableaux qui suivent.

Voici la liste des gaz sur lesquels nous avons opéré :

Hydrogène, oxygène, azote, argon, hélium, air ordinaire, bioxyde d'azote, vapeur nitreuse, gaz ammoniac;

Chlore, gaz chlorhydrique;

Brome (mêlé d'air); gaz bromhydrique, gaz iodhydrique;

Gaz sulfhydrique, acide sulfureux; acide sélénhydrique;

Hydrogène phosphoré, arsénié, silicé;

Perfluorure de soufre, oxyfluorure de soufre, fluorure phosphoreux; fluorure de silicium; fluorure de bore; chlorure de bore;

Acétylène, éthylène, formène;

Acide carbonique; oxyde de carbone; oxychlorure de carbone; oxysulfure de carbone;

Éther diméthylique; éther méthylchlorhydrique;

Cyanogène; acide cyanhydrique; méthylamine; chlorure de cyanogène.

Les gaz composés fournissent des raies appartenant à leurs éléments, et en outre certaines raies spéciales. Le chlore et le soufre en particulier tendent à masquer les autres composants. L'oxygène combiné est souvent difficile à reconnaître par voie spectroscopique.

Aussi les résultats obtenus sont-ils surtout applicables à des observations faites dans des conditions analogues à celles qui sont décrites ici, comme pression, température, etc.

Dans un certain nombre de cas, une même division paraît répondre au spectre de plusieurs gaz différents. A cet égard, il convient de distinguer le cas des gaz composés renfermant un même élément, pour lesquels il y a en effet identité, et le cas beaucoup plus rare où les gaz ne renferment aucun élément commun. Pour ce dernier cas il n'y a plus réellement identité; seulement les raies se confondent dans les limites d'incertitude que comporte l'instrument employé. Une dispersion plus grande les distinguerait : ce que l'on vérifie d'ailleurs plus nettement, s'il est nécessaire, en produisant les deux spectres parallèlement l'un au-dessus de l'autre. Mais ces distinctions réclament des dispositifs spéciaux et une étude individuelle prolongée. Elles sont difficiles à faire dans une analyse courante et rapide; car l'analyse spectroscopique joue un rôle auxiliaire et simplement indicateur dans les conditions réalisables pour les études gazométriques proprement dites. Ces cas d'incertitude étant rares, on les lèvera en recourant à d'autres procédés.

Liste des raies observables avec divers gaz sous la pression atmosphérique.

Pour faciliter l'application de l'analyse spectroscopique à l'analyse des gaz, je crois utile de réunir, classée suivant l'ordre numérique de leurs longueurs d'onde, la liste des raies observables dans les conditions d'analyse courante et sous la pression atmosphérique.

Je rappellerai d'ailleurs que la dernière décimale est incertaine dans ces conditions; elle a été donnée seulement à titre d'indication, en raison de cette limite d'erreur.

Quand un même chiffre semble applicable à des gaz qui n'ont pas d'élément commun, cas rare d'ailleurs, cette indication ne doit être acceptée qu'à titre provisoire et subordonnée aux contrôles ultérieurs.

La lettre *b* indique les bandes.

4363	(COS)
....	
4368	*b*(O)
....	
4418	*b*(CO)
....	
4420	
4421	(CO^2)
4422	
4423	*b*(AzO)-*b*(O)
....	
4426	*b*(SO^2)-(COS)
....	
4460	*b*(Air)
4463	*b*(Az)-(AzO)-(O)
....	
4476	(CO^2)-(COS)
....	
4482	*b*(H^2S)-(SF^6)
....	
4489	(BF^2)
....	
4495	(COS)
....	
4500	*b*(SO^2)
....	
4537	*b*(H^2S)-(COS)-(SF^6)
4538	
4539	*b*(SO^2)
....	
4558	(CO^2)
4560	(Arg.)
....	
4565	(BF^2)
4566	(H^2S)-(COS)-(SF^6)
....	
4571	(CO^2)
....	
4579	(BF^3)
....	
4600	(SO^2)........... } *b*(COS)
4609	.... }
....	
4626	(Arg.)
....	
4632	(AzO)
4639	(Cl)
....	
4640	(CAzCl)-(CAzH)
4641	

4642	(AzO)!!!
4643	(Air)!!-(Az^{2}O)!!-(AzH^3)
....	
4650	(Az)
4651	(CO^2)
4652	(Air)!!
....	
4655	(AzO)
4656	(Air)!!-(COCl^2)
4657	
4658	(CO^2)!!!-(SO^2)-(COS)
4660	(O)!!-(CO)-(AzO)!!!
4661	
4662	(Az)
4663	(H^{2}S)
4664	
4665	(Air)
....	
4671	(AzO)!!
4672	
4673	(Arg.)
....	
4680	
....	
4682	à 4691 *b*(COS)
4683	(C^{2}H^{6}O)
4685	(AzO)!!
....	
4687	(HBr)
4688	(O)
....	
4690	(CAz)
4691	(HBr)!!!
....	
4701	(CAzCl)-(C^{2}H^{6}O)
....	
4705	(CAz)- à 4718 *b*(CO^2)
4706	à { 4715 *b*(Air) ; 4750 *b*(COS) }
....	
4710	(AzO)
....	
4713	(Air)
....	
4722	(C^{2}H^{6}O)
4723	(CAz)-(H^{2}S)-(SF^6)-(He)
4724	(CAzH)
4725	(CAzCl)
....	
4741	(CAzCl)-(CAzH)-(C^{2}H^{6}O) -(Arg.)
4742	
4743	(CAz)
4744	(CH^4)
....	
4775	(Arg.)
....	
4778	(HBr)
....	
4788	(BCl^2)
....	
4793	(AzO)!!
....	
4798	(Cl)!!!-(HCl)-(CAzCl) -(CH^{3}Cl)-(BCl^3)!!!
4799	(COCl^2)!!!
4800	(Air)!
....	
4808	(AzO)!!
4809	(HBr)!!!
....	
4811	(BCl^3)!!
4812	(Air)
4813	(Cl)!!-(HCl)-(Az^{2}O)! -(CAzCl)-(Arg.)
4814	(COCl^2)
4815	
4816	(SO^2)!!-(COS)
4820	(H^{2}S)!-(SF^6)
....	
4823	(HBr)!!!
4824	(COCl^2)!

4825 (CAzCl)
4826 (Cl)!!-(HCl)-(BCl^3)!!
....
4861 *b*(H)-*b*(CAzH)-*b*(CH^4)
....
4863 (SF^6)-(BF^3)
....
4871 *b*(AzH^3)
....
4886 (Arg.)
....
4896 à 4905 *b*(HCl)
4897 (Cl)
4900 (BCl^3)
....
4903 (Cl)
....
4905 (AzO)!-(COCl^2)
4906 (CO^2)
....
4916 (Cl)- à 4925 *b*(HCl)
4917
4918 (Cl)!
....
4920 (BCl^3)
....
4923 (AzO)!!-(He)
....
4925 (O)-(SO^2)!!!-(H^{2}S)!!!
-(COS)!!!-(SF^6)
4926 (CO^2)
4937 à 4957 *b*(BF^3)
....
4943 (O) (CO)-(AzO)!!
....
4945 (CO^2)!!!
....
4947 (COS)!!!
....
4968 (Arg.)
....

4990 (H^{2}S)
4991 (COS)-(SF^6)
4995 à 5113 *b*(CAz)
4996 à 5008 *b*(AzO)
4997 à 5008 *b*(AzO^2)
4998 à 5007 *b*(Az^{2}O)
4999 (CAzCl)
5000 (CAzH)-(CH^{5}Az)!!....
– à 5008 *b*(Air)
5001 (Cl)
5002
5003 (BF^3)- à 5012 *b*(Az)
5004
5005 (AzH^3)- à 5010 *b*(BCl^2)
....
5008 (SO^2)!!!
....
5010 (COS)!!-(SF^6)
....
5012 (SOF^2)
....
5014 (He)
5015
5016 (H^{2}S)
....
5020 (AzO)-(Arg.)
....
5030 (COS)!
5031 (SO^2)!!!-(SOF^2)
....
5033 (Az^{2}O)!-(Air)!!-(SF^6)
....
5035 (H^{2}S)
....
5040 (AzO)!!
5041 (Cl)-(CAzH)
....
5043 à 5063 *b*(SiF^4)
5044 (BF^3)
5045 (Air)!!
....

5048 (Az)
....
5057 (HBr)
....
5063 (BF^3)
....
5065 (Arg.)
....
5067 (SOF^2)
....
5074 (BCl^3)!!
....
5076 (HCl)-(CAzCl)
5077 ($COCl^2$)
5078 (Cl)!!
....
5093 -(C)-(CAz)!
5100 (HCl)-(SO^2)!-(H^2S)
-(COS)!!-(SF^6)
5101
5102 (Cl)!!
5103 ($COCl^2$)
5104 (CAzCl)-(BCl^3)!!
....
5123 (CAz)!
5124 -(C)-(CAzCl)-(CAzH)
-(C^2H^6O)-(C^2H^2)
-(C^2H^4)
5125
5126 -(C)-(CH^4)
....
5133 (CO^2)
....
5138 (SO^2)
....
5140 (CAzH)- à 5160 *b*(COS)
...
5143 (CO)-(CO^2)-(Arg.)
....
5148 (CH^5Az)-
....
5158 (Cl)
5159 (HI)
....
5162 -(C)-(CO^2)-(C^2H^6O)!!
5163 -(C)-(CO)-(CAz)!!
-(CAzCl)!!!-(CAzH)!!
-(CH^5Az)
» (CH^3Cl)!! à 5178 *b*(AzO)
5164 (CH^4)!!!-(C^2H^2)!!-(C^2H^4)!!
5165 (HBr)-(Arg.)
5166 à 5168 *b*(Az^2O) *b*(AzO)
....
5173 (Cl) (BF^3) à 5183 *b*(Az)
....
5175 (BCl^3)
....
5178 *b*(Air)-*b*(AzO^3)
....
5182 (HBr)!!!
....
5189 (Cl)
5190 (CO^2)-(Arg.)
....
5193 (HI)
5196 (H^2S)!
....
5198 (SO^2)!- à 5218 *b*(COS)
....
5200 (HI)- à 5225 *b*(SOF^2)
5201 (SF^6)
....
5205 (O)-(CO^2)
5206 (AzO)
5207 (SO^2)!-(H^2S)!
5209 (COS)
5210 (SF^6)
5211 (HCl)!!
5212 (Cl)!!!
....
5215 ($COCl^2$)!!-(CH^3Cl)
....

5218	(CAzCl)
5219	(BCl^3)
....	
5222	(AzO)-(Pt)
5240	(HBr)!!!
....	
5246	(HI)
....	
5253	(PF^3)
....	
5285	(Cl)-(BCl^3)
....	
5293	(PF^3)
....	
5301	(AzO)-(Pt)
5302	(Air)
....	
5305	(HBr)!
....	
5312	(PF^3)
....	
5318	(SO^2)!!
....	
5320	(H^{2}S)!!-(COS)!! -(SF^6)!!-(SOF^2)
5321	(Pt)-(Air)-(CAzCl) -(CAzH)-(CO^2)-(CH^4) -(C^{2}H^4)-(BF^3)
5333	(Air)-(HBr)!!
....	
5342	(H^{2}S)!!!-(PF^3)!
5343	(SO^2)!!-(COS)!!-(SOF^2) -(HI)
5344	(SF^6)!!
....	
5365	-(Air)-(Pt)
....	
5373	(HI)
....	
5376	(CO)
....	
5381	(CO^2)
....	
5385	(HCl)!
5386	(PF^3)
....	
5388	(BCl^3)!!
....	
5390	(COCl^2)!!
5391	(Cl)!-(CH^{3}Cl)!
5392	
5393	(CAzCl)!!
....	
5407	(HI)!!!
....	
5409	(PF^3)!
....	
5418	(HCl)!
....	
5421	(HBr) *d*-(PF^3)!!
....	
5426	-(CAzCl)!!-(COCl^2)!!! -(CH^{3}Cl)!-(BCl^3)!!!
5427	(Cl)!!
....	
5431	(SO^2)!!!-(H^{2}S)!!!-(COS)!!!
....	
5433	(SF^6)!!!-(SOF^2)!!
....	
5438	(HI)
....	
5441	(HCl)!
5442	(Cl)!
5443	(CH^{3}Cl)!
5444	(COCl^2)!!
5445	(BCl^3)!!!
5446	(C^{2}H^2)-(C^{2}H^4)
....	
5448	-(CAzCl)!-(CAzH) -(CH^{5}Az)-(SO^2)!!! -(H^{2}S)!!!
....	

5450 (COS)!!!-(SOF^2)!!!
5451 (Air)-(SF^6)!!!
....
5453 (AzO)
....
5455 (COCl^2)!
....
5457 (Cl)!-(HCl)!
....
5460 raie de mercure, observée
notamment avec
(Air)-(AzO)-(AzH^3)
(CAzCl)!!-(BCl^3)!!-(He)
5462 (Arg.)
....
5468 (HI)!!!
....
5475 (SO^2)!!!
5476 (H^2S)!!-(COS)-(SF^6)!!
....
5478 (AzO)-(Pt)
....
5480 (Air)
5482 (AzO)!
5488 (HBr)!!
....
5493 (Az^2O)!
....
5495 (AzO)
....
5498 (Air)!-(AzO^2)-(CAz)!-(PF^3)
....
5500 (HI)!!
....
5503 (C^2H^6O)-(Arg.)
5507 (SOF^2)
5508 (SO^2)!!-(H^2S)!-(COS)
-(SF^6)!!
....
5528 (AzO) double!!
....

5533 (Az^2O)!
....
5535 (Air)!!
....
5538 -(C)-(CAzH)-(CH^5Az)
-(CH^4)-(C^2H^2)-(C^2H^4)
5539 -C-(CH^3Cl)!-(C^2H^6O)
....
5541 -(C)-(CAz)!-(CAzCl)!
5543 (AzO^2)!!
....
5545 (AzO)! double
....
5549 (Air)
....
5560 (Arg.)
....
5562 (COS)
5563 (SOF^2)
5564 (H^2S)-(SF^6)
....
5566 (SO^2)!
5573 (Arg.)
....
5583 (CO) (COS)
5584 -(C)-(CAzH)-(CH^5Az)
-(CH^3Cl)!-(C^2H^6O)
» (CH^4)-(C^2H^2)-(C^2H^4)
....
5587 -(C)-(CAzCl)!
5588 (AzO)-(CAz)!
....
5591 (HBr)!!
....
5603 (COS)-(SOF^2)
5604 (H^2S)!-(SF^6)
....
5607 (SO^2)!
....
5626 (HI)
....

5631 (CO)
....
5634 -(C)-(CAzH)-(CH^5Az)
-(CH^3Cl)!-(C^2H^6O)!
» (CH^4)!-(C^2H^2)-(C^2H^4)
5635 -(C)-(CAz)!-(CAzCl)!
....
5640 (HBr)
....
5642 (SO^2)!!
....
5644 (H^2S)!! double-(SOF^2)!!
5645 (COS)!! double
5646 (SF^6)
5647 -(C)-(CO^2)
....
5651 (Arg.)
....
5656 (AzH^3)
....
5661 (CO^2)
....
5663 à 5740 (BF^3)
....
5665 (CH^5Az)!-(CH^4)
-(COS)!! double-(SF^6)
5666 (CAzH)!-(H^2S)! double
....
5668 (Air)!!-(AzO)!!! double
(Az^2O)-(AzO^2)-(AzH^3)
» (CAzCl)!-(CAz)!
....
5670 (Az)
....
5672 (SO^2)
....
5678 (AzH^3)-(CAzH)-(CH^5Az)!!
-(CH^4)-(C^2H^4)
....
5680 (Air)!!!
....
5682 (Air)!!!
5683 (Cl)-(Az^2O)-(AzO^2)!!-(HI)
....
5688 (Az)
....
5690 (CO)-(C^2H^6O)
....
5693 (CO^2)
....
5707 (AzO)!!! double
5708 (Air)-(Az^2O)!-(AzO^2)
-(AzH^3)-(CAzH)
-(CH^5Az)!
....
5712 (HI)
5713 (Az)
....
5718 (BCl^3)
5743 (Air)
....
5748 (AzO)
....
5763 (AzO)
....
5765 (Air)
....
5773 (Arg.)
5774 (HI)
....
5788 (Air)
....
5793 (Arg.)
....
5798 (SiF^4)
....
5804 (AzO)!
....
5821 (COS)-(BCl^2)-(BF^3)
....

5832 (HBr)!
....
5840 (AzO)!
....
5863 (Arg.)
....
5866 (BF^3)-(SiF^4)
....
5876 (He)
....
5878 à 5898 *b*(CO)
....
5892 (Arg.)
....
5911 (Arg.)
....
5934 (Az^2O)!!-(Air)-(AzH^3)
-(CAzH)-(CH^5Az)
5935 AzO
5936 (Cl)-(Air)
....
5957 (SiF^4)
....
5971 (Arg.)
....
5981 (BF^3)-(SiF^4)!!
....
6019 (PF^3)!!!
....
6031 (Arg.)
....
6038 (PF^3)!!!
6073 (BF^3)
....
6079 (PF^3)
....
6087 (COS)
6088 (Cl)-(HCl)
....
6096 (CO^2)!!
....
6143 à 6173 *b*(AzO)
....
6163 (Arg.)
....
6171 (CO^2)
....
6173 (O)
....
6178 (Air)-(Az^2O)
....
6228 (PF^3)!!
....
6230 (BF^3)!!!
....
6233 (SF^6)!!
....
6236 (SiF^4)
....
6337 (SiF^4)!!-(PF^3)!
....
6341 (BF^3)!!!
....
6343 (SOF^2)
....
6351 (SF^6)!!
....
6361 (BF^3)
....
6363 (SiF^4)
....
6415 (BF^3)!!
6416 (SF^6)!
....
6465 (AzO)!!
....
6562 (H)-(HCl)-(AzH^3)-(CAzH)
(CH^5Az)-(CH^3Cl)
» (C^2H^6O)-(CH^4)-(C^2H^2)
(C^2H^4)-(HBr)-(HI)

....
6600 (AzO)!
....
6780 (BF^3)
....
6843 (BF^3)!
....
6903 (BF^3
....



CHAPITRE V.

ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES GAZ. — ANALYSE ÉLECTRIQUE.

L'action de l'électricité sur les gaz peut être utilisée dans l'analyse d'une façon prompte et pratique. En fait, cette action s'exerce sous trois formes principales : arc, étincelle, effluve.

§ 1. — Arc électrique.

C'est l'arc qui combine l'hydrogène libre avec le carbone pour produire l'acétylène. Ajoutons que, pour peu que le carbone ou l'atmosphère ambiante renferme de l'azote, on observe simultanément le gaz cyanhydrique.

Réciproquement, le carbone de l'arc en présence de l'azote fournit de l'acide cyanhydrique, dès que les parois du vase, ou le gaz, renferment la moindre trace d'humidité, ou bien le carbone la moindre trace d'eau ou d'hydrogène.

La plupart des autres effets de l'arc électrique sur les mélanges gazeux se ramènent à ceux de la chaleur; mais l'emploi de l'arc est peu commode en analyse ([1]).

§ 2. — Étincelle électrique.

Au contraire, les effets de l'étincelle électrique et surtout ceux d'une série d'étincelles sur les gaz sont faciles à constater : leur observation constitue une méthode très générale, expéditive et pratique au point de vue de l'analyse qualitative et même quantitative des gaz.

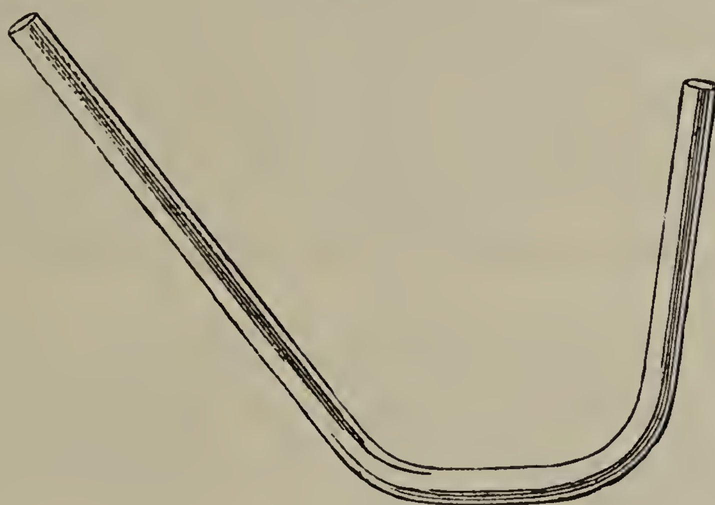
Les procédés fondés sur l'emploi de l'étincelle électrique em-

---

([1]) Sur les effets chimiques de l'arc électrique (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 332-336).

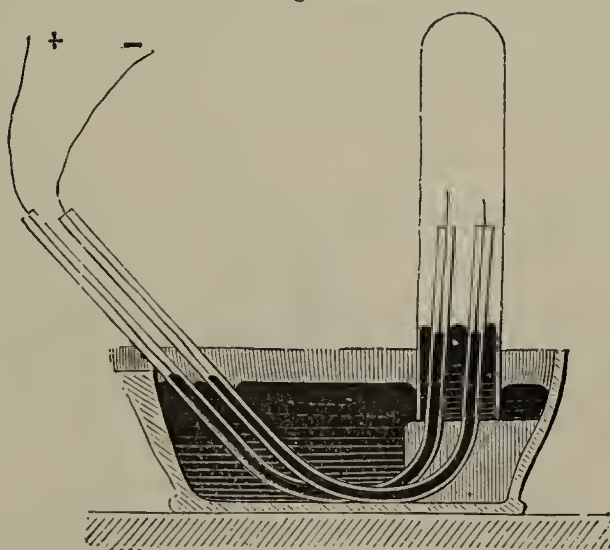
brassent dès lors toute une branche de la gazométrie, très nette et très élégante, que j'expose depuis bien des années dans mes Cours. Voici la figure de l'appareil que j'emploie pour faire jaillir une série d'étincelles au sein d'un gaz, contenu et au besoin mesuré dans une éprouvette placée sur le mercure (*fig.* 50 et 51).

Fig. 50.



Le gaz est introduit sur la cuve à mercure ordinaire, dans une éprouvette de 50^{cm^3} environ, dont il occupe 30^{cm^3}; cette différence de volume est nécessaire pour que le gaz puisse se dilater par la chaleur. Si son volume devait être changé par la réaction, comme il arrive

Fig. 51.



pour le gaz ammoniac dont le volume double, il faudrait en prendre une moindre quantité initiale; car on peut faire l'expérience avec des quantités fort petites.

De la grande cuve à mercure, où l'éprouvette doit être remplie, on la transporte, à l'aide d'une petite capsule, sur la petite cuve portative en porcelaine, remplie de mercure, de la figure 51.

Puis on introduit dans l'éprouvette deux tubes de verre, ouverts aux deux bouts et offrant à peu près les courbures indiquées par la figure 52. On fixe solidement le haut de l'éprouvette, avec la pince d'un support en fer; puis on fait passer à travers chacun des tubes de verre un fil de platine, ou d'aluminium (s'il ne s'agit pas de gaz acides). Ces deux fils doivent être un peu gros et disposés de manière que l'extrémité de chaque fil vienne saillir à l'intérieur du gaz contenu dans l'éprouvette. Les extrémités extérieures et libres de ces fils sont alors reliées aux deux pôles d'une bobine de Ruhmkorff.

Cette disposition permet de faire varier entre de larges limites la grandeur de l'étincelle, attendu qu'il suffit de changer à volonté la distance entre les deux extrémités des tubes mobiles et celle des fils terminaux.

L'observation peut être faite commodément, je le répète, sur la petite cuve de porcelaine, remplie de mercure, de la figure 51. L'éprouvette y est maintenue entre les mâchoires garnies de liège d'un support, qui n'a pas été figuré.

Dans les cas où les gaz primitifs, ou bien leurs produits (vapeur nitreuse, brome, etc.) ne pouvaient être recueillis ou conservés sur le mercure, on procède avec un petit flacon (*fig.* 52), rempli du gaz par déplacement.

On le clôt à l'aide d'un bouchon garni de deux tubes de verre capillaires, traversés chacun par un long fil de platine, dont la pointe

Fig. 52.



dépasse de quelques millimètres l'extrémité intérieure des tubes. Vers l'extrémité supérieure de ceux-ci, laquelle ressort du dehors, on a soin de clore l'intervalle capillaire entre le fil et son tube avec un peu de cire fondue. L'étincelle se produit alors entre les deux pointes intérieures de platine.

On doit, dans tous les cas, éviter de mélanger les gaz combustibles

avec l'air, de tels mélanges devenant susceptibles de détoner par une seule étincelle.

On peut encore mettre en œuvre des tubes de verre clos (*fig.* 53) pourvus de fils de platine soudés, étranglés, remplis d'abord de gaz

Fig. 53.



par déplacement, puis fermés à la lampe. On analyse les produits, en rouvrant les tubes après expérience.

Il se développe ainsi, soit sur la cuve, soit dans le flacon, soit dans le tube clos, des décompositions, combinaisons et réactions diverses : tantôt immédiates et explosives; tantôt résultant d'une action prolongée. J'en ai signalé à différentes reprises le caractère général, ou spécial, et la théorie [1].

La systématisation de ces effets, produits par l'étincelle, constitue, je le répète, une véritable méthode d'analyse et de recherche, dans l'étude des corps gazeux simples ou composés. J'en vais passer en revue les applications. La plupart résultent d'épreuves faciles à réaliser en quelques minutes et comme essais préliminaires, lesquels font connaître aussitôt la composition élémentaire de la plupart des gaz.

Les étincelles électriques sont produites par une bobine d'induction à interrupteur vibrant, donnant quelques centaines de décharges par seconde. La longueur des étincelles ne doit pas dépasser 10^{mm} à 12^{mm}; elle dépend des dimensions des éprouvettes qui renferment le gaz.

La mesure du volume de celui-ci s'effectue, comme à l'ordinaire, séparément, dans des éprouvettes graduées spéciales, à une tempé-

---

(1) *Voir* notamment *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 336-362.

rature et une pression connues; le gaz y étant placé avant d'être transvasé dans l'éprouvette non graduée, réservée à l'action électrique, et le gaz étant reporté à la fin dans le tube destiné aux mesures.

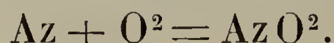
Quoique les faits observables dans la réaction d'une série d'étincelles sur les gaz simples et composés aient été presque tous signalés, cependant leur énoncé et leur coordination paraissent devoir être rappelés pour mettre en évidence la généralité de la méthode et les conditions de son exercice. On va donc énumérer les effets produits sur chacun des gaz soumis à ce genre d'observation.

J'ajouterai qu'il est facile de la faire coïncider avec l'examen spectroscopique.

Éléments libres.

1. *Oxygène.* — Si l'on fait jaillir une série d'étincelles dans l'oxygène, il s'y forme quelque peu d'ozone, qui ne tarde pas à attaquer le mercure. Cette attaque est plus marquée en faisant jaillir l'étincelle au sein du mercure lui-même. Cependant il serait long et pénible de pousser un peu loin cette absorption de l'oxygène, la surface du mercure une fois oxydée protégeant le reste.

Mais on peut obtenir un caractère précis et sensible de l'oxygène, en le mélangeant avec un volume d'azote comparable au sien, avant de le soumettre à l'action de l'étincelle. Il suffit de quelques minutes pour que l'éprouvette se remplisse de vapeurs rouges



$$Az + O^2 = AzO^2.$$

En y introduisant tout d'abord un demi-centimètre cube à un centimètre environ d'une pâte blanchâtre formée avec le sulfate ferreux cristallisé et l'acide sulfurique concentré, cette pâte se colore en rose vif : ce qui caractérise la vapeur nitreuse.

Pour faire cette introduction spéciale, on prend un petit tube fermé par un bout, fabriqué avec un tube à gaz, et d'une capacité connue, un centimètre cube environ par exemple; puis on y déverse, de façon à le remplir, la pâte de sulfate ferreux et d'acide. Celle-ci doit être préparée d'une façon extemporanée, au moyen du sel cristallisé et de l'acide sulfurique concentré, broyés ensemble dans un petit mortier de porcelaine.

Rappelons, pour mémoire, que l'oxygène libre, mêlé avec l'hydrogène, détone par action d'une seule étincelle électrique.

Ces procédés s'appliquent à l'oxygène libre.

Quant à l'*oxygène combiné*, on peut le mettre en liberté, dans certains cas, par l'action prolongée d'une série d'étincelles électriques, agissant par exemple :

Sur l'acide carbonique, qui se décompose en partie en oxyde de carbone et oxygène libre;

Sur la vapeur d'eau, qui se décompose en partie en hydrogène et oxygène libre;

Sur le protoxyde d'azote, qui se décompose en partie en azote libre et oxygène, etc.

L'analyse des mélanges ainsi obtenus par l'étincelle peut être faite ensuite par différentes méthodes, de façon à isoler, ou à manifester l'oxygène libre qu'ils renferment.

2. *Hydrogène.* — L'étincelle est sans action sur l'hydrogène libre. Elle fait détoner son mélange avec l'oxygène.

L'*hydrogène combiné* est mis à nu, en tout ou partie, de ses combinaisons, par une série prolongée d'étincelles, et l'on peut le retrouver à l'aide d'une analyse ultérieure.

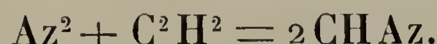
Les composés hydrocarbonés en particulier fournissent ainsi de l'acétylène; quelques gouttes de chlorure cuivreux ammoniacal introduites dans l'éprouvette, après transvasement, y font naître alors un composé rouge caractéristique.

3. *Azote.* — L'étincelle électrique est sans action sur ce gaz pur. Mais son mélange avec d'autres gaz est susceptible de produire des corps caractéristiques, tels que le gaz hypoazotique, ou l'acide cyanhydrique.

Si l'on ajoute de l'oxygène, une série d'étincelles développe en peu de minutes la vapeur nitreuse, que l'on caractérise par le sulfate ferreux, comme il a été dit plus haut.

L'azote peut être aussi caractérisé, nettement et aisément, par la formation de l'acide cyanhydrique, puis du bleu de Prusse.

Soit, en effet, l'azote mélangé avec un carbure d'hydrogène, tel que l'acétylène ou l'éthylène, ou bien avec la vapeur d'éther, avec addition d'un excès d'hydrogène : le tout traversé par une série d'étincelles électriques fournit en un quart d'heure une dose considérable d'acide cyanhydrique



$$Az^2 + C^2H^2 = 2\,CHAz.$$

L'odeur accuse déjà cette formation.

Mais, pour mieux la caractériser, il est préférable de former du bleu

de Prusse. A cette fin, on introduit dans l'éprouvette un quart de centimètre cube de potasse concentrée, et l'on agite : la vapeur cyanhydrique est absorbée et changée en cyanure de potassium. On sépare l'excès du gaz. On ajoute 4^{cm^3} à 5^{cm^3} d'eau pure dans l'éprouvette; puis on enlève le liquide aqueux, à l'aide d'un tube effilé, et on le place dans un petit verre à pied.

D'autre part, on mélange une dissolution de sulfate ou de chlorure ferreux avec une dissolution de sulfate ou de chlorure ferrique, ces dissolutions renfermant chacune 5 à 10 pour 100 de sel. On opère le mélange sur 2^{cm^3} à 3^{cm^3} de chaque liqueur.

Cela fait, on verse un centimètre cube de ce mélange, goutte à goutte, dans la solution de cyanure préparée plus haut, jusqu'à formation d'un abondant précipité verdâtre, mélange des deux oxydes ferrique (jaune) et ferreux (vert). Si la potasse faisait défaut, on n'obtiendrait que le premier oxyde, ce qui est insuffisant. On agite; puis on ajoute dans le dernier mélange de l'acide chlorhydrique, étendu préalablement de 10 à 20 parties d'eau : on le verse goutte à goutte, jusqu'à ce que la liqueur offre une réaction acide bien prononcée. On observe alors la formation très nette du bleu de Prusse. On caractérise ainsi sans difficulté 1^{mg} et même $\frac{1}{50}$ de milligramme d'azote libre.

L'azote combiné peut être reconnu par les mêmes artifices.

En effet, l'action prolongée des étincelles met en liberté l'azote dans tous les composés gazeux qui en renferment et on le retrouve comme résidu à la fin des analyses, après absorption des autres gaz par l'action de la combustion, de la potasse, des acides, du brome, etc.

Les composés hydrocarbonés renfermant de l'azote sont en général changés directement par l'étincelle en acide cyanhydrique. Seulement, dans ces essais, il convient de se tenir en garde contre les petites quantités d'azote libre, provenant des traces d'air qui sont fréquemment mélangées avec les gaz dans le cours de leur récolte.

4 et 5. *Argon* et *hélium*. — Ces gaz résistent à l'action de l'étincelle, même en présence de l'oxygène : ce qui permet de les séparer de l'azote, changé en composés acides, absorbables par la potasse.

6. *Chlore, fluor, vapeur de brome, d'iode*. — Rien de spécial par l'action des étincelles électriques.

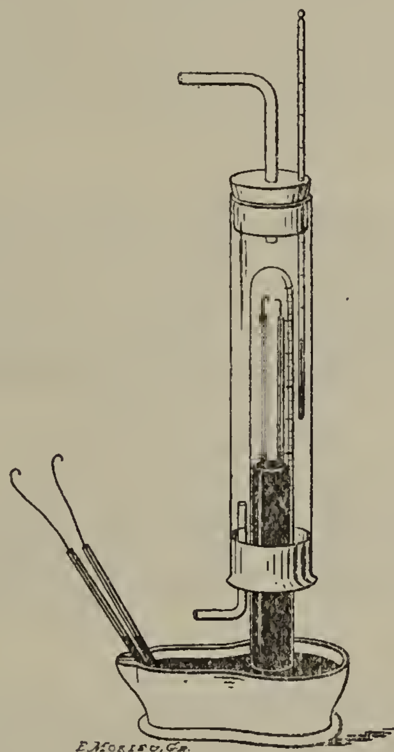
Le brome ne colore pas en rose le sulfate ferreux mêlé d'acide sulfurique : ce qui le distingue de la vapeur nitreuse.

Ces gaz et vapeurs attaquent d'ailleurs le mercure.

Éléments unis à l'oxygène.

7. *Vapeur d'eau.* — L'eau offre les propriétés d'un gaz : soit à la température ordinaire dans le vide barométrique; soit à 100°, dans un tube autour duquel circule un courant de vapeur d'eau (*fig.* 54). Ce

Fig. 54.





gaz, traversé par une série d'étincelles électriques, pendant une heure par exemple, est décomposé en partie, avec production d'une certaine dose d'hydrogène et d'oxygène libres,

$$H^2O = H^2 + O.$$

En cessant le flux d'étincelles et laissant refroidir, l'eau non décomposée se condense et il reste quelques centièmes d'un mélange de ses éléments.

Ce mélange se distingue parce qu'il détone sous l'influence d'une seule étincelle.

On peut y absorber auparavant l'oxygène libre par un agent convenable, ce qui laisse l'hydrogène.

8. *Protoxyde d'azote.* — Quelques étincelles le décomposent en grande partie en azote et oxygène libres. En même temps il se forme du bioxyde, que l'excès d'oxygène présent change en gaz hypoazotique. On peut absorber ce dernier par la potasse, puis le bioxyde d'azote

s'il y a lieu, par le sulfate ferreux, et il reste un mélange d'azote et d'oxygène libre, que l'on caractérise par d'autres méthodes.

Si l'on prolonge l'action des étincelles, il se forme en abondance, par suite de la recombinaison de l'azote et de l'oxygène, des vapeurs nitreuses, que l'on caractérise comme plus haut. Leur formation indique la présence simultanée de l'azote et de l'oxygène.

9. *Bioxyde d'azote.* — Décomposition rapide par l'étincelle, avec formation de vapeur nitreuse, et mise en liberté finale d'azote et d'oxygène, que l'on isole en absorbant d'abord cette vapeur par la potasse.

10. *Vapeur nitreuse* (mélange variable de gaz hypoazotique et de gaz azoteux). — Attaque le mercure. Une série d'étincelles met en liberté de l'azote et de l'oxygène, que l'on retrouve, après avoir fait absorber par la potasse la vapeur nitreuse excédente.

11. *Composés oxygénés du chlore.* — Ces composés attaquent le mercure. Ils détonent par l'action des étincelles, en produisant du chlore et de l'oxygène, lequel subsiste seul après absorption du chlore par les alcalis.

12. *Acide sulfureux.* — Une série d'étincelles le décompose partiellement en soufre et anhydride sulfurique, lequel attaque le mercure



$$3SO^2 = S + 2SO^3.$$

Le soufre, ainsi précipité sous forme solide, peut être caractérisé par ses propriétés ordinaires. Il est en grande partie insoluble dans le sulfure de carbone. Mais il fond, se volatilise et brûle à l'air, sous l'influence de la chaleur.

13. *Acide carbonique.* — Une série prolongée de fortes étincelles le décompose en partie en oxyde de carbone et oxygène, avec un accroissement de volume mesurable :



$$CO^2 = CO + O.$$

On absorbe par la potasse l'acide carbonique non décomposé et il reste un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, qui détone par l'action d'une seule forte étincelle.

On peut aussi y manifester l'oxygène et l'oxyde de carbone séparément, par l'action des dissolvants.

Les effets de cette réaction continuent jusqu'à une certaine limite, surtout si les étincelles sont petites; au delà il y a recombinaison, parfois explosive.

14. *Oxyde de carbone.* — Une série d'étincelles le décompose en partie en carbone, qui se précipite, et acide carbonique :



$$2\,CO = CO^2 + C.$$

De même les sous-oxydes de carbone.

Le mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone détone par une forte étincelle. Une étincelle extrêmement faible ne détermine pas la combinaison.

Éléments unis à l'hydrogène.

15. *Gaz chlorhydrique.* — Une série prolongée d'étincelles le décompose, pour une faible fraction, en chlore et hydrogène :



$$HCl = H + Cl.$$

Le chlore peut être absorbé, en agitant le gaz avec du mercure, ou avec un alcali. Puis on enlève le gaz chlorhydrique, par l'eau ou par un alcali. Il reste l'hydrogène.

16. *Gaz bromhydrique.* — Décomposition très notable par une série d'étincelles, avec formation de brome et d'hydrogène



$$HBr = H + Br.$$

Le brome est absorbable par un alcali. Il est caractérisable directement par l'action de l'éther, qui le distingue de la vapeur nitreuse; ce que fait aussi le sulfate ferreux (p. 120). Reste l'hydrogène libre.

17. *Gaz iodhydrique.* — Décomposition en iode et hydrogène :



$$HI = H + I.$$

18. Le gaz *fluorhydrique* n'éprouve pas de décomposition bien sensible par l'action des étincelles; mais le verre est attaqué, pour peu qu'il y ait de l'humidité.

19. *Vapeur d'eau.* — Elle a été examinée plus haut.

20. *Hydrogène sulfuré.* — Une série d'étincelles en précipite du soufre



$$H^2S = H^2 + S.$$

L'action est assez lente.

L'action prolongée des étincelles finit par séparer tout l'hydrogène, dont le volume est égal à celui du gaz primitif.

Cette relation peut être constatée, même dans le cas d'une décomposition incomplète, en absorbant l'excès d'hydracide par la potasse et déduisant le volume de l'excès non décomposé.

Le soufre ainsi précipité est soluble dans le sulfure de carbone et il cristallise par son évaporation spontanée. Il est volatil et brûle à l'air, etc.

21. *Hydrogène sélénié.* — Une série d'étincelles en précipite aussitôt du sélénium rouge



$$H'Se = H' + Se,$$

avec mise en liberté d'un volume d'hydrogène égal à celui du gaz primitif.

22. *Hydrogène telluré.* — Réaction analogue. Ce gaz est instable et ne peut être conservé.

23. *Gaz ammoniacal.* — Une série d'étincelles décompose ce gaz en ses éléments



$$AzH^3 = Az + H^3.$$

Le volume double au bout d'une heure ou deux; la décomposition étant sensiblement complète.

Le gaz a cessé alors d'être absorbable par l'eau, et ses éléments libres peuvent être accusés par une combustion, qui fait disparaître l'hydrogène en laissant l'azote.

24. *Hydrogène phosphoré.* — Une série d'étincelles le décompose en ses éléments



$$PH^3 = P + H^3.$$

L'action commence immédiatement; mais il faut une heure ou deux pour l'accomplir.

Un volume de ce gaz fournit à la fin un volume et demi d'hydrogène pur.

Dans le cas d'une action incomplète, ce rapport peut être observé en déterminant la dose non décomposée à l'aide d'un absorbant (sulfate de cuivre dissous dans l'eau, ou chlorure cuivreux acide).

Le phosphore précipité sur les parois de l'éprouvette est un mélange de phosphore rouge et de phosphore ordinaire.

On dissout dans l'eau régale, puis on caractérise l'acide phosphorique.

Si l'on a opéré avec une éprouvette à minces parois, après évacuation du résidu gazeux, il suffit de chauffer celle-ci au contact de l'air pour voir le phosphore s'enflammer.

25. *Hydrogène arsénié.* — Réaction semblable et plus prompte



$$AsH^3 = As + H^3.$$

Le volume de l'hydrogène est égal à une fois et demie celui du gaz primitif.

L'arsenic condensé sur les parois de l'éprouvette peut être détaché par frottement et soumis à l'action de la chaleur en présence de l'air, ce qui fournit de l'acide arsénieux.

Soumis à l'action de l'acide nitrique, il est changé en acide arsénique et ce dernier étant redissous dans un peu d'ammoniaque, et l'excès de celle-ci est éliminé par ébullition; la liqueur ainsi neutralisée précipite en rouge l'azotate d'argent neutre.

26. L'*hydrogène antimonié* se décompose de même.

Ce gaz est trop instable pour être obtenu pur dans les conditions ordinaires, ou même conservé à l'état de mélange avec l'hydrogène.

27. L'*hydrogène silicé* est décomposé rapidement par l'étincelle en ses éléments, le volume du gaz étant doublé :



$$SiH^4 = Si + 2H^2.$$

28. *Acétylène.* — L'acétylène est décomposé partiellement par l'étincelle, avec précipitation de carbone et mise en liberté d'hydrogène. Le carbone forme de véritables ponts tubulés, qui rejoignent les deux fils de platine. La décomposition, très prompte au début, se ralentit de plus en plus et tend vers un équilibre : tel qu'il subsiste indéfiniment un mélange de sept volumes d'hydrogène et d'un volume d'acétylène, sous la pression atmosphérique.

Si l'acétylène est mélangé d'avance avec un excès d'hydrogène, égal ou supérieur à celui indiqué par le rapport précédent, il ne se précipite pas sensiblement de carbone; à moins que l'on ne refroidisse brusquement l'étincelle en la brisant sur un corps froid placé sur son trajet.

29. *Autres carbures d'hydrogène.* — Tous les carbures d'hydrogène, et même tous les gaz hydrocarbonés plus complexes, soumis à l'action

d'une série d'étincelles, sont décomposés avec formation d'acétylène, lequel se caractérise aisément au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal. La production de l'acétylène est immédiate et facile à constater au bout d'une minute. Elle indique la préexistence d'une combinaison entre le carbone et l'hydrogène.

D'autre part, l'oxyde de carbone mêlé d'hydrogène soumis à une série d'étincelles ne fournit pas d'abord d'acétylène, appréciable dans ces conditions d'action de courte durée.

Cependant, si l'on continue l'action, au bout de 10 minutes, on peut constater la formation de traces d'acétylène, même avec l'oxyde de carbone. Mais cette formation est incomparablement plus lente que lorsqu'on opère sur des gaz où le carbone et l'hydrogène sont déjà combinés.

30. *Éther méthylique et composés ternaires formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.* — Ces composés sont détruits avec formation immédiate d'acétylène, l'oxygène passant à l'état d'eau, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. L'existence de ces derniers composés peut être constatée par les procédés ordinaires.

Composés sulfurés.

31. *Oxysulfure de carbone.* — Les étincelles le décomposent en soufre, qui se précipite sur les parois, et oxyde de carbone.

32. *Sulfure de carbone.* — En raison de sa grande tension, ce corps existe souvent à l'état volatil dans un autre gaz. En opérant sur son mélange avec l'azote (afin d'éviter les complications dues à l'hydrogène ou à l'oxygène), les étincelles en précipitent un mélange de carbone et de soufre.

33. *Vapeurs organiques sulfurées.* — Ces vapeurs, telles que celles des éthers et alcools sulfurés, sont décomposées par l'étincelle, en précipitant du soufre, du carbone, et en formant de l'hydrogène sulfuré, de l'acétylène et de l'hydrogène.

Composés chlorés et analogues.

34. *Oxychlorure de carbone.* — Décomposé peu à peu en chlore gazeux, qui attaque le mercure, et oxyde de carbone.

35. *Éthers méthylchlorhydrique, éthylchlorhydrique et analogues.* — Décomposés en acide chlorhydrique, acétylène, carbone et hydrogène. L'acide chlorhydrique est accusé par la précipitation du chlorure d'argent; mais il faut éviter de confondre ce dernier avec l'acétylure d'argent et avec le cyanure d'argent, lesquels sont précipités aussi dans l'azotate d'argent neutre. Ces deux composés sont solubles dans l'acide azotique concentré et chaud, ce qui n'arrive pas au chlorure d'argent.

36. *Éthers méthylbromhydrique et vapeurs de composés bromurés analogues.* — L'étincelle électrique développe du brome libre, de l'acide bromhydrique, de l'acétylène, du carbone, de l'hydrogène, etc.

37. *Vapeurs d'éther méthyliodhydrique et vapeurs de composés iodés analogues.* — Formation prépondérante d'iode, de carbone, d'acétylène.

38. *Chlorure de bore.* — Non décomposé par l'étincelle.

39. *Fluorures de bore et de silicium.* — Non décomposés.

40. *Fluorure de phosphore et gaz fluorés.* — Le fluorure phosphoreux PF^3 est décomposé en phosphore libre et perfluorure PF^5, qui est stable.

Le *perfluorure de soufre* est également stable.

Mais la plupart des autres gaz fluorés sont décomposables par l'étincelle. Les éprouvettes doivent être absolument sèches; sinon le verre est attaqué par l'acide fluorhydrique.

En général, les gaz et vapeurs fluorés, mêlés d'hydrogène, sont changés en gaz fluorhydrique par l'étincelle, avec précipitation du métalloïde antagoniste.

Composés azotés.

Les gaz hydrogénés et oxydés ayant été étudiés, il ne reste que les gaz contenant du carbone.

41. *Cyanogène.* — Il est décomposé par l'étincelle en carbone solide qui se précipite, et azote gazeux, sans changement de volume; la décomposition finit par devenir totale, quand le gaz est sec. Mais, pour peu qu'il renferme une trace d'humidité, l'azote demeure souillé par de l'acide cyanhydrique et une trace d'acétylène.

42. *Acide cyanhydrique.* — Ce corps se volatilise en grande quantité dans tous les autres gaz. L'étincelle le décompose, mais d'une façon incomplète, en raison des équilibres développés entre l'acétylène et l'azote, lesquels sont recombinés par l'étincelle.

43. *Chlorure de cyanogène.* — Décomposé en ses trois éléments. S'il y a une trace d'humidité, il persiste de l'acide cyanhydrique.

44. *Composés azoïques.* — Il existe divers gaz azotocarbonés, à constitution azoïque, peu étudiés jusqu'ici. Ils détonent par l'action de l'étincelle.

45. *Méthylamine; composés organiques azotés et hydrogénés.* — Formation d'acide cyanhydrique, d'acétylène, de carbone, d'hydrogène et d'azote libres.

Tels sont les résultats généraux et spéciaux de l'action de l'étincelle électrique sur les gaz, au point de vue analytique.

§ 3. — Effluve électrique.

L'action de l'électricité sur les gaz peut s'exercer par effluves [1], en provoquant des changements que l'on rapporte aujourd'hui à l'ionisation des gaz.

On peut opérer : soit à potentiel constant, faible ou considérable;

Soit à potentiel variant brusquement par l'effet de décharges rapides, toutes de même sens (machine de Holtz), ou de sens alternatif. Des charges considérables d'électricité sont ainsi accumulées à la surface des parois des vases qui renferment les gaz influencés.

Quel que soit le procédé électrique mis en œuvre, l'action de l'effluve comporte plusieurs modes d'exercice, tels que :

1° Action prolongée sur un certain volume de gaz, maintenu dans une éprouvette sur la cuve à mercure;

---

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 362-399. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVII, p. 142, 1879; t. XXII, p. 432, 1881. — *Combinaisons de l'argon*, même recueil, 7e série, t. VII, p. 5, 1896; t. XIX, p. 66, 1900. — *Absorption de l'azote par le sulfure de carbone*, même recueil, 7e série, t. VII, p. 27, 1896; t. XIX, p. 145, 1900. — *Sur l'hélium*, 7e série, t. XI, p. 15, 1897. — Et surtout *Absorption électrique de l'azote par les composés carbonés*, t. XI, p. 35, 1897. — *Actions chimiques exercées par l'effluve électrique sur les composés renfermant du carbone et absorption universelle de l'azote*, même recueil, 7e série, t. XVI, p. 5 à 103, 1899.

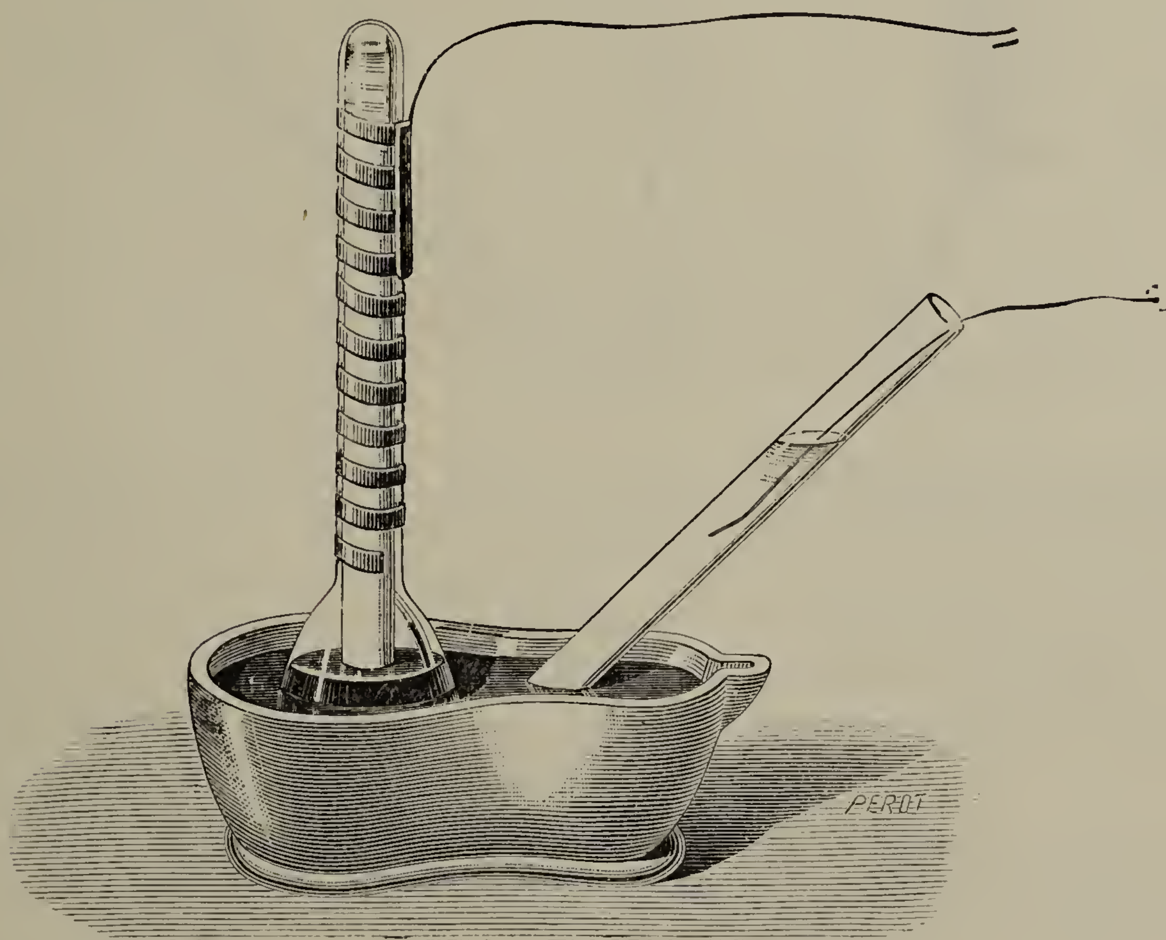
2° Action prolongée sur un certain volume de gaz, renfermé dans un appareil de verre clos, sans contact avec le mercure;

3° Action sur un courant gazeux, circulant lentement dans un appareil convenable.

1° Je décrirai d'abord les dispositions dans lesquelles l'action de l'effluve se développe d'une façon prolongée, sur le mercure.

Les figures 55, 56, 57, 58 sont celles des appareils à effluve ainsi employés sur la cuve à mercure. La figure 55 montre l'appareil complet et tout prèt à fonctionner.

Fig. 55.



Les figures 56 et 57 représentent l'éprouvette qui renferme le gaz, pourvue d'une spirale de platine ou d'aluminium, et le tube en siphon renversé, rempli d'acide sulfurique étendu. Ce tube doit être introduit dans l'intérieur de l'éprouvette, après avoir placé celle-ci sur la cuve à mercure et l'avoir remplie de gaz. Les opérations peuvent se faire à la rigueur dans la petite cuve en porcelaine de la figure 55. Mais il est préférable de les exécuter sur une grande cuve à mercure, dans laquelle on immerge ensuite la petite cuve : on y dispose l'éprouvette toute garnie, puis on soulève l'ensemble, en tenant la petite cuve bien horizontale, et on la dépose sur une table. Pour analyser les gaz après réaction, on effectue les manœuvres inverses.

La figure 58 représente une variante de la figure 57 : la spirale de platine étant remplacée par un tube extérieur soudé et rempli par un

Fig. 56.

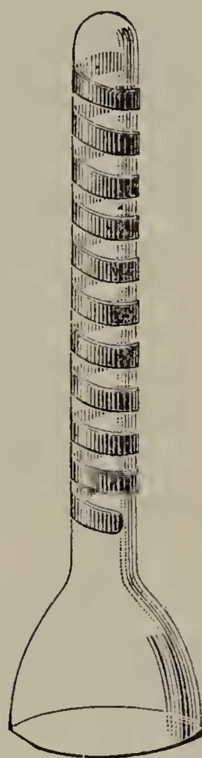
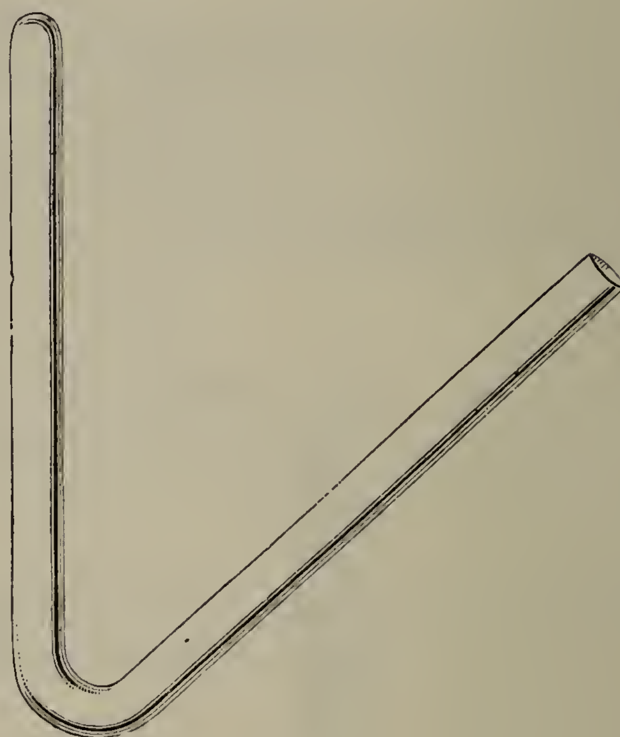
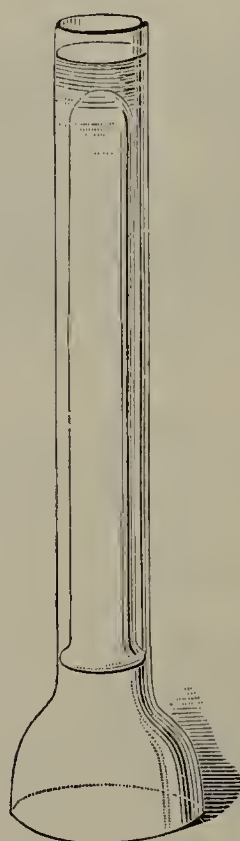


Fig. 57.



liquide conducteur, au même titre que le siphon 57. Au cours des

Fig. 58.



expériences que je vais signaler, le gaz est enfermé dans l'espace annulaire compris entre deux cylindres de verre mince.

Dans le cas ordinaire, ce double cylindre n'existe pas; mais, sur la face extérieure de l'éprouvette, on dispose un corps conducteur métallique : spécialement on enroule une spirale, constituée par une longue lame, large et mince, de platine ou d'aluminium, épaisse de $\frac{1}{55}$ de millimètre par exemple. Cette lame est fixée elle-même sur le verre à l'aide de gomme arabique dissoute dans l'eau; ou mieux, à l'aide d'un vernis de gomme laque, dissoute dans un liquide organique. En tout cas, après dessiccation spontanée du fixateur, on enduit tout le tube, lame et verre, de gomme laque extérieurement.

Le cylindre intérieur de la figure 57 peut être muni (*toujours à son intérieur*) d'un corps conducteur, lame de cuivre; ou mieux rempli d'une solution d'acide sulfurique au dixième, comme il a été dit.

Dans ce genre d'essais, on peut prendre des tubes de plus en plus étroits; ce qui permet d'opérer sur de très petits volumes, réduits dans certains cas à quelques dixièmes de centimètre cube.

L'action est d'autant plus efficace que l'épaisseur du gaz interposé entre l'éprouvette et le tube intérieur est plus petite, et plus accru le potentiel qui détermine les étincelles sur les fils mis en communication avec les deux pôles.

Cependant, on doit éviter que les tubes soient percés par les étincelles. A cette fin, il convient de recourir aux dispositions propres à la haute fréquence; c'est-à-dire d'avoir recours à une longue spirale, formée d'un gros fil de cuivre, laquelle est interposée entre deux bouteilles de Leyde jouant le rôle de condensateur extérieur, etc. On peut limiter ainsi le choc électrique et éviter presque toujours la rupture des tubes.

La figure 56 montre d'ailleurs que le tube-éprouvette, contenant le gaz, est terminé en bas par une demi-ampoule, destinée à loger un volume de gaz mis en réserve pour la continuation de l'expérience et l'accumulation de ses produits.

On remplit d'abord, comme il a été dit plus haut, ce tube-éprouvette de mercure; puis on y fait pénétrer un volume exactement mesuré du gaz étudié, sur la cuve, et jusqu'à un niveau voisin de l'origine de la partie renflée. Le tube intérieur présentant la forme d'un siphon renversé, clos à l'une de ses extrémités. Lorsque l'appareil est en place, celle-ci doit s'élever jusqu'en haut du tube-éprouvette, emprisonnant le gaz expérimenté dans l'espace cylindrique annulaire, compris entre les deux tubes, tube siphon et tube éprouvette, et refoulant la majeure partie du gaz dans la région renflée.

Le tube-siphon est d'ailleurs ouvert à son autre extrémité, qui s'élève au dehors. Avant de le mettre en place, on le remplit avec soin

avec de l'acide sulfurique au dixième, lequel joue le rôle de liquide conducteur, en laissant cependant un quart environ de la branche ouverte remplie d'air.

On introduit alors ce tube siphon par son extrémité close, dans le tube-éprouvette posé sur la cuve à mercure; ce qui se fait en l'y glissant, puis en le redressant; toujours en évitant d'immerger sous le mercure l'extrémité ouverte du siphon.

En opérant ainsi, l'ensemble formé par l'espace cylindrique annulaire, rempli de gaz, et les parois du verre des deux tubes qui le circonscrivent, constitue un système diélectrique, soumis à l'influence du potentiel électrique constant; variable, ou alternatif, des appareils producteurs d'électricité.

L'appareil une fois disposé sur une cuve à mercure, il doit être fixé à sa partie supérieure, par les mâchoires d'un support latéral, mâchoires garnies avec une matière isolante, telle que liège ou caoutchouc.

C'est à l'aide de ces mâchoires que l'on maintient la large lame de platine ou d'aluminium, enroulée d'un long fil de platine ou de cuivre, lié lui-même avec l'un des pôles d'une bobine d'induction, ou d'une machine de Holtz.

L'autre pôle communique par un fil avec le liquide conducteur du tube-siphon.

A l'origine, j'employais pour construire cet appareil des lames minces de platine. J'y ai substitué depuis des lames minces d'aluminium, laminées à une épaisseur de $\frac{1}{50}$ à $\frac{1}{75}$ de millimètre. Ces lames remplissent la même destination que le platine, avec beaucoup plus d'économie; la dépense étant 2000 fois moindre pour les mêmes dimensions.

A la vérité, il arrive de temps à autre que les lames d'aluminium s'amalgament : dès lors elles s'oxydent rapidement, en développant de l'alumine blanche et pulvérulente. On en est quitte pour les renouveler.

2° Voici maintenant le dispositif des appareils à effluve, employé aussi sur un volume déterminé de gaz, mais sans aucun contact avec le mercure; de façon à éviter l'action sur le métal, de l'oxygène, ou du chlore, etc., bref des gaz préexistants ou engendrés par la réaction.

La figure 59 représente un double cylindre : l'intérieur est susceptible d'être rempli avec un liquide conducteur; l'extérieur, avec le mélange gazeux mis en expérience.

La figure 60 représente le même appareil, clos à la lampe par sa partie inférieure, de façon à constituer une cavité qui communique

au dehors par une seule tubulure, latérale et effilée; la tubulure latérale vis-à-vis étant scellée. On y fait le vide d'abord.

Fig. 59.

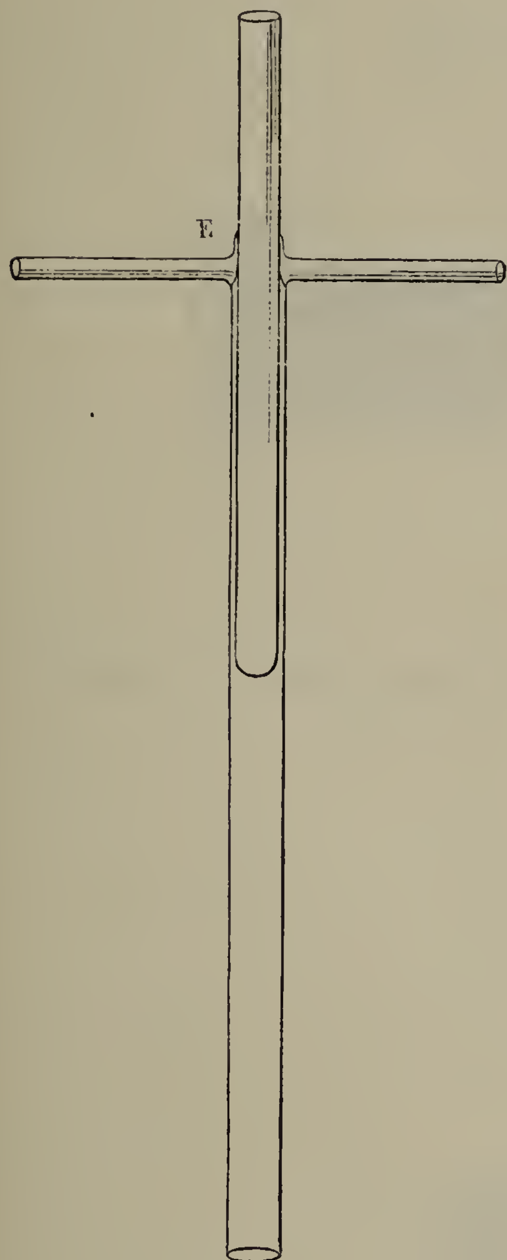
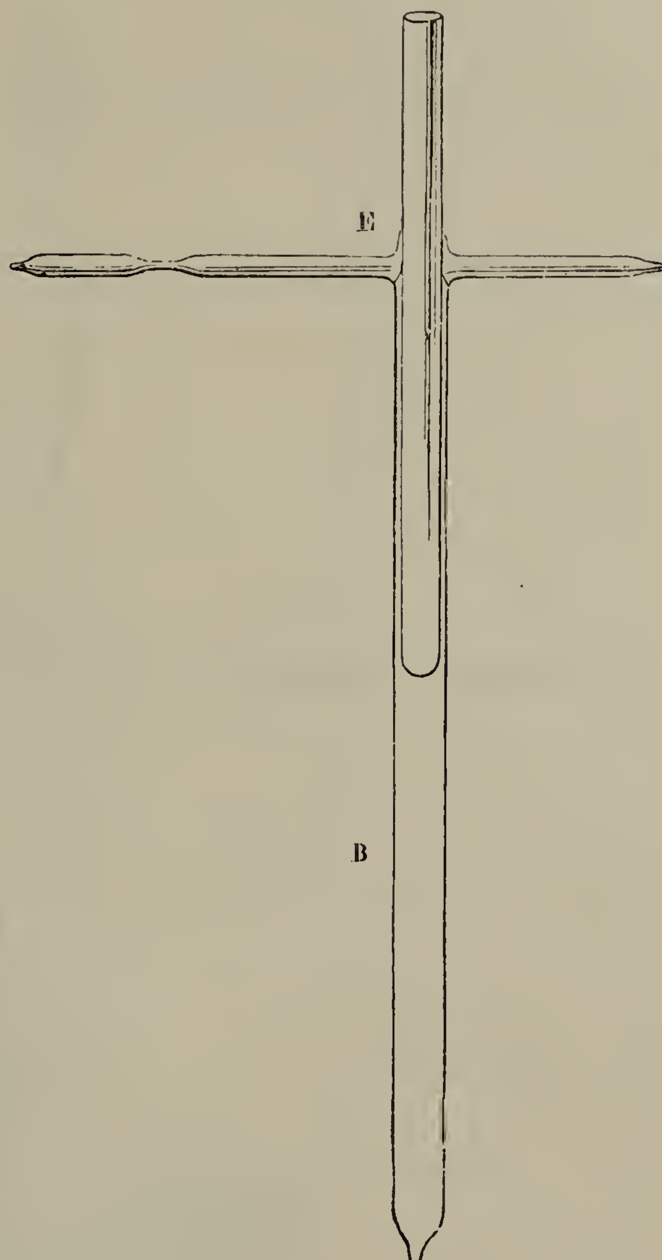


Fig. 60.



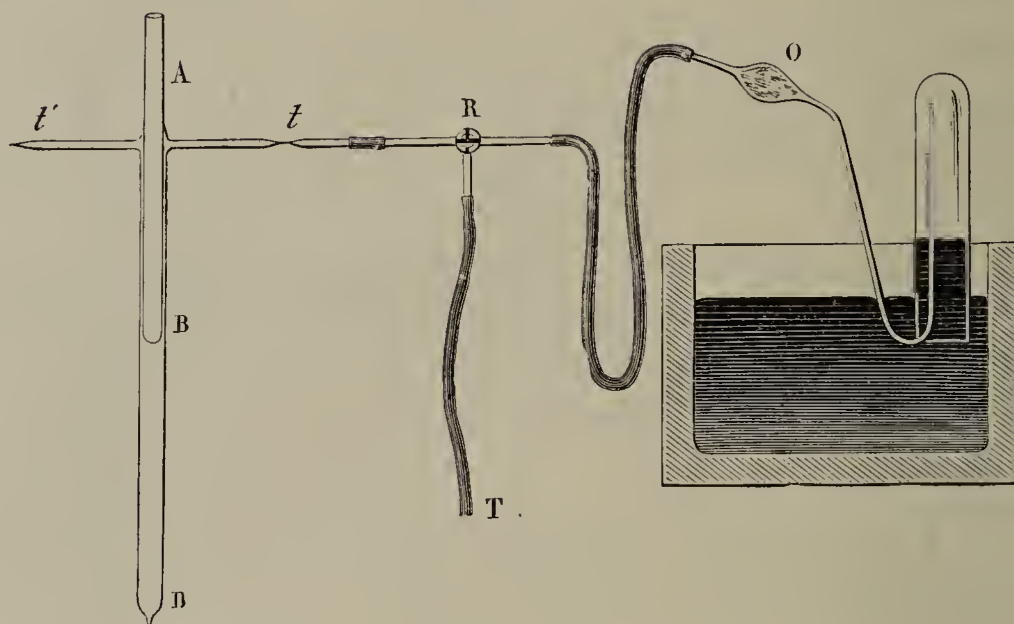
La figure 61 montre comment on y introduit ensuite un mélange gazeux, placé sur la cuve à mercure, et la figure 62 indique le dispositif final.

L'expérience terminée, on reprend le gaz intérieur avec une trompe à mercure, en introduisant l'une des tubulures latérales dans un tube de caoutchouc épais, où l'on fait le vide. Puis on casse la pointe de la tubulure incluse dans le caoutchouc et l'on fait agir la trompe, de façon à faire repasser le gaz intérieur dans une éprouvette placée sur une cuve à mercure. Puis on procède aux mesures et à l'analyse.

3° Voici maintenant comment on procède par circulation, pour faire agir l'effluve sur un volume de gaz un peu notable. On réalise

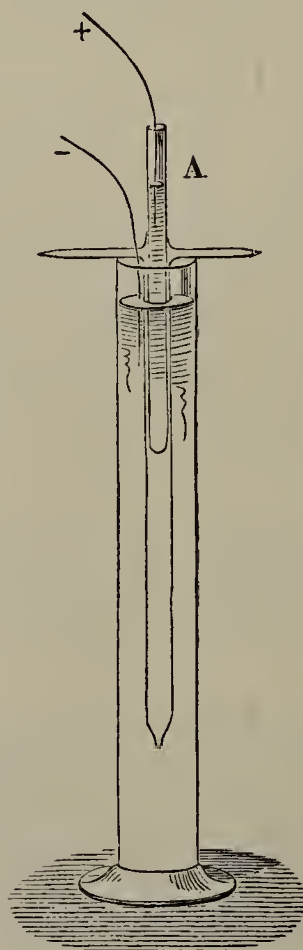
cette opération à l'aide d'un appareil que j'ai imaginé et qui est d'un usage courant dans les laboratoires comme ozonateur (*fig.* 63).

Fig. 61.



La figure 64 indique le procédé employé pour joindre le tube *ee*

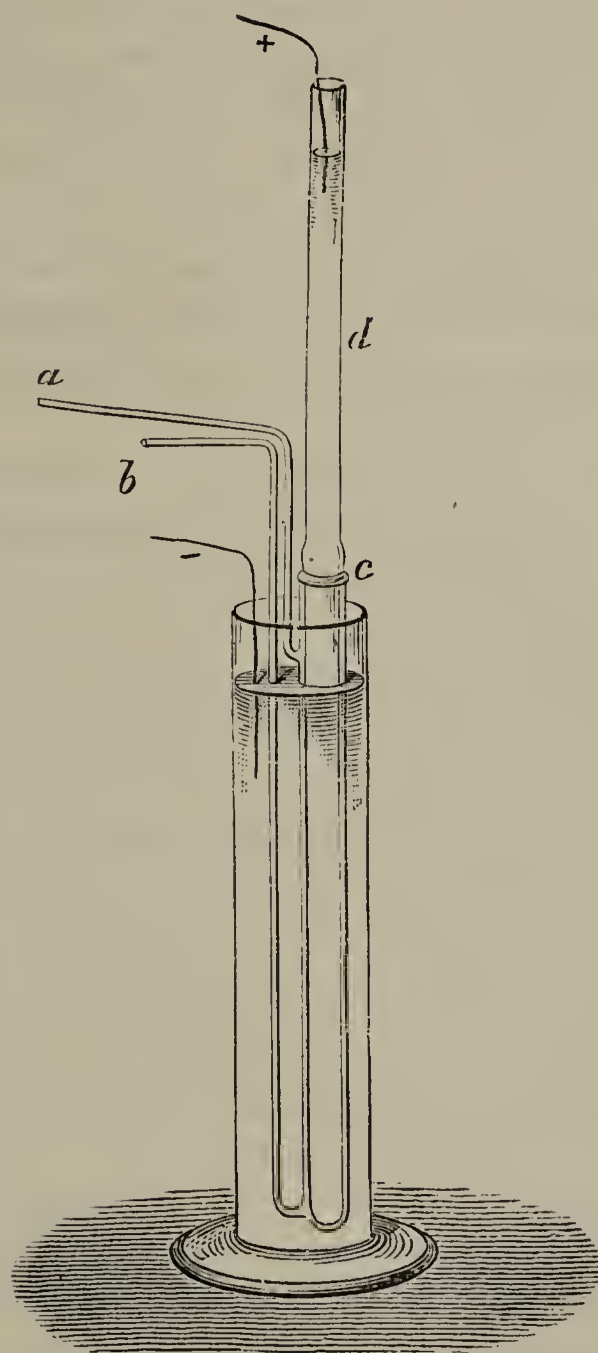
Fig. 62.



qui dégage l'ozone (ou les gaz susceptibles d'agir sur le caoutchouc) avec le tube de dégagement extérieur *bb*. Il consiste à emboîter ces

deux tubes à frottement doux et à garnir la partie extérieure de l'orifice de jonction avec de la cire fondue (*jj*).

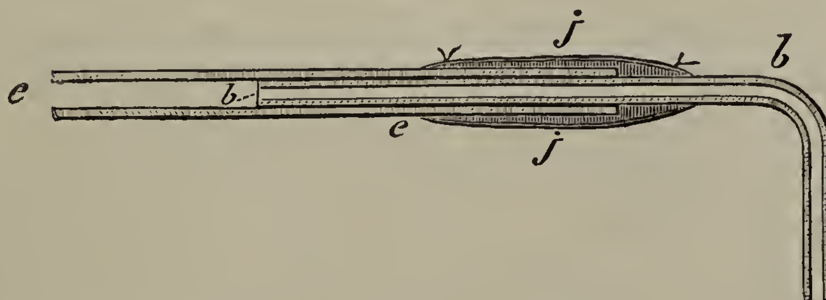
Fig. 63.



Ozonateur.

Les réactions développées par influence électrique sont très inté-

Fig. 64.



Joint de l'ozonateur.

ressantes à signaler pour l'étude et l'analyse des gaz. Elles doivent être exercées *sans qu'il éclate à l'intérieur du tube-éprouvette des étincelles bruyantes et lumineuses,* capables de produire des effets calorifiques extrêmes, ou bien de percer les parois. On désigne ce genre d'influence sous le nom de *décharge obscure* ou *décharge silencieuse.*

Observons que le mot *obscur* ne s'applique réellement qu'aux expériences faites en plein jour, les gaz influencés devenant lumineux dans l'obscurité, ou plutôt phosphorescents. Cependant ils peuvent le devenir aussi fortement, même au jour, quand les tensions sont excessives. Mais ce phénomène doit être évité, parce qu'il compliquerait les réactions, en raison de l'élévation excessive de la température à laquelle il correspond.

On doit également éviter le phénomène désigné sous le nom de *pluie de feu,* qui constitue en réalité l'intermédiaire entre l'effluve et les étincelles disruptives, tant au point de vue physique qu'au point de vue chimique.

Précisons davantage, en ajoutant que j'ai coutume d'opérer avec une bobine de Ruhmkorff, longue de 35^{cm}, actionnée par une tension de 8 à 10 volts, et en limitant la longueur des étincelles entre les fils extérieurs à 7^{cm} ou 8^{cm}. On se sert d'un interrupteur vibrant, réglé suivant la résistance de l'appareil à effluves, de façon à éviter les fortes étincelles tant extérieures qu'intérieures, et la perforation du verre.

J'ai cru devoir entrer dans ces détails, pour bien définir les conditions où se produisent les effets de l'effluve sur les gaz. En effet, voici quelques-unes des réactions provoquées par l'effluve et susceptibles d'être utilisées dans l'analyse des gaz :

1. L'*oxygène* est changé en ozone, dans une proportion voisine des 6 centièmes de son volume à la température ordinaire. Cette proportion croît rapidement en raison de l'abaissement de la température. jusqu'au point de produire vers $-50°$ de l'ozone en dose suffisante pour être liquéfiable par un mélange réfrigérant (Troost et Hautefeuille).

En opérant sur le mercure, ce métal est oxydé aussitôt par l'ozone. Rappelons encore que l'ozone se décompose peu à peu et spontanément à la température ordinaire. Cette décomposition est subite et explosive, si l'on élève la température vers 300°.

La formation de l'ozone a lieu, même avec un potentiel très faible (6 à 7 volts) et sans décharges alternatives, mais très lentement.

2. L'*azote* n'est pas altéré par l'effluve, dans les conditions précé-

dentes; il ne contracte, sous la pression atmosphérique, même en présence du mercure, aucune luminescence spéciale, bien visible en plein jour. Dans l'obscurité, l'azote acquiert une faible lueur bleuâtre.

L'*argon* et l'*hélium* purs se comportent de même.

Mais il en est autrement des deux derniers gaz, lorsqu'on opère en présence de la vapeur de benzine, toujours sur le mercure. Entrons dans les détails :

2 *bis*. En présence de la benzine, l'*azote* est absorbé peu à peu, sous l'influence de l'effluve, sans développer aucune fluorescence ou luminescence spéciale. Il forme en même temps un composé tout spécial.

3. L'*argon mélangé de vapeur de benzine* (*et de mercure*), puis soumis à l'action prolongée de l'effluve, *sous la pression atmosphérique*, donne naissance à une *luminescence* toute spéciale, verdâtre, *visible en plein jour* et qu'aucun gaz ne possède à ce degré, à l'exception de l'hélium. Cette luminescence peut être caractérisée complètement par le spectroscope. En même temps, l'argon est absorbé, en formant un composé spécial, avec phénomènes d'équilibre; mais ce composé disparaît spontanément sous l'influence du temps par le repos du système. Il disparaît aussi, même en continuant à faire agir l'électricité, lorsque la tension électrique est trop considérable.

4. *Hélium*. — Ce gaz, *mêlé pareillement de vapeur de benzine* (*et de mercure*) fournit une luminescence spéciale, orangée, distincte de celle de l'argon, visible aussi en plein jour et caractérisable également au spectroscope.

Voici quelques détails spéciaux sur ces phénomènes, caractéristiques de gaz difficiles à reconnaître directement.

Avec l'argon, au début de l'expérience, il ne se produit tout d'abord aucune fluorescence ou luminescence spéciale, bien visible le jour et sous la pression atmosphérique, pas plus qu'avec l'azote. Mais, au bout d'une dizaine d'heures d'effluve, il s'est développé peu à peu une magnifique lueur verte, visible en plein jour. L'analyse spectrale y manifeste, même en plein jour, les raies propres de l'argon, des carbures d'hydrogène et du mercure; ainsi qu'il résulte de l'étude approfondie et des mesures exactes que j'en ai faites. Ces faits autorisent à conclure à la formation d'un composé volatil, renfermant de l'argon, les éléments d'un carbure d'hydrogène et probablement du mercure : composé formé sous l'influence de l'effluve et dans des

conditions d'équilibre, c'est-à-dire de dissociation. Ce composé, une fois produit, se condense et il subsiste indéfiniment *à l'état solide* dans les tubes.

En effet, le tube à effluve, étant abandonné à lui-même dans son état actuel, même pendant plusieurs mois, à partir du moment où la propriété lumineuse a été développée, reproduit, au bout de quelques instants, les mêmes apparences, lorsqu'on le soumet de nouveau à l'action de l'effluve; tandis qu'il avait fallu plusieurs heures pour amener le système initial à l'état convenable pour provoquer ce phénomène. La moindre introduction d'air, tout transvasement susceptible d'en introduire une trace, suffisent pour que le phénomène cesse d'avoir lieu : il exige ensuite plusieurs heures d'effluve pour se reproduire. Ces circonstances et propriétés se manifestent exactement de la même façon avec l'hélium.

L'hélium, placé dans un tube à effluve avec de la benzine, dans les mêmes conditions, n'a développé d'abord aucun phénomène lumineux spécial; je dis bien visible en plein jour, sous la pression atmosphérique. Cependant, au bout de 11 heures d'effluve, une luminescence caractéristique, de teinte orangée, visible en plein jour, a commencé à se produire; le volume du gaz absorbé à ce moment s'élevait à 8 centièmes environ. On a poursuivi l'expérience pendant quelques heures de plus. La luminescence est ainsi devenue de plus en plus brillante : elle est orangée en plein jour, orangé verdâtre pendant la nuit. Elle se voit surtout au déclin du jour et la nuit, étant moins intense d'ailleurs que la luminescence de l'argon.

L'analyse spectrale a indiqué, dans le gaz qui offrait cette luminescence, *sous la pression atmosphérique,* un grand nombre de raies *visibles,* je le répète, *en plein jour.*

Les principales sont définies par les longueurs d'onde suivantes :

587,5 : raie spécifique de l'hélium;

546 : raie du mercure;

516 : raie de l'hélium;

500 : raie propre de l'hélium;

Vers 426 : bandes des carbures d'hydrogène.

A ce moment, c'est-à-dire après 17 heures d'effluve et deux additions successives de petites quantités de benzine, le volume total d'hélium absorbé s'élevait à 13,7 centièmes. Le composé formé se présente sous l'apparence d'une résine solide, polymérisée, comme avec l'argon et avec l'azote.

5. *L'azote, l'argon, l'hélium sont également absorbés par l'effluve,*

en *présence du sulfure de carbone, sur le mercure*. Mais ils ne donnent alors lieu à aucune luminescence spéciale, bien visible en plein jour; du moins pour les tensions électriques signalées plus haut.

Les composés ainsi formés avec le sulfure de carbone, chauffés ensuite au rouge, dans le tube même où il sont été engendrés, régénèrent rapidement l'azote, l'argon, l'hélium : phénomène caractéristique de l'existence de combinaisons spéciales.

Voici comment on procède à leur décomposition. Le tube de la figure 55, p. 129, est évacué très soigneusement des gaz qu'il renferme encore, sans y laisser pénétrer d'air; ce qui le laisse rempli de mercure, avec les dépôts formés, adhérents au verre. On le redresse sur la cuve et on le chauffe à partir du sommet, en l'enveloppant graduellement des petites flammes de l'instrument de la figure 46, p. 96, promenées tout autour. Le mercure entre d'abord en ébullition et un vide se produit à la partie supérieure du tube. Les gaz résultant de la destruction des composés de l'azote, de l'argon, de l'hélium, s'y accumulent, jusqu'à ce que l'on ait atteint la température rouge. A ce moment, on laisse refroidir lentement le tube : le mercure se condense et les gaz régénérés subsistent. On termine, en les évacuant dans un tube mesureur et l'on en fait l'analyse exacte. Cette marche est applicable à l'étude de tous les dépôts formés par effluve.

6. L'*hydrogène* pur n'est pas modifié par l'effluve dans les conditions spécifiées plus haut.

Voici maintenant les résultats observables lorsqu'on fait agir l'effluve sur des composés gazeux binaires, ou sur le mélange des gaz susceptibles de les engendrer.

7. *Azote et hydrogène*. — Ces deux gaz se combinent à dose notable sous l'influence de l'effluve. Dans un mélange formé par 1 volume d'azote et 3 volumes d'hydrogène, $Az + H^3$, il peut se former au bout de quelques heures jusqu'à 3 centièmes du volume de gaz ammoniac AzH^3.

Réciproquement ce dernier gaz composé, soumis à l'action de l'effluve dans les mêmes conditions, se décompose en partie et le mélange tend vers la même limite. Il est probable que cette limite varie avec la tension.

8. Sous l'influence de l'effluve, l'*hydrogène* s'unit à *divers carbures gazeux*. Il est absorbé par la benzine et par le térébenthène, et par un grand nombre d'autres composés organiques.

9. L'*oxygène* se combine aussi avec une multitude de *composés organiques* et autres par l'action de l'effluve; même avec des potentiels très faibles et constants.

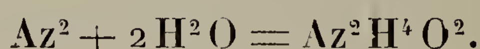
10. *Azote et oxygène.* — Ces deux gaz se combinent avec formation de gaz hypoazotique, sous l'influence de très fortes tensions alternatives. Mais la formation en est plus lente et plus difficile que par l'étincelle. Quand le potentiel est moins élevé (machine de Holz, gaz secs ou humides), je n'ai rien obtenu, non plus qu'avec un potentiel de quelques volts agissant pendant une année.

Le gaz hypoazotique en présence d'un excès d'oxygène fournit de l'acide azotique anhydre et de l'acide perazotique.

Réciproquement les oxydes de l'azote sont décomposés par l'effluve à haute tension.

11. *Azote et eau.* — Sous l'influence de très hautes tensions d'effluves, prolongées pendant quelques heures, l'eau absorbe l'azote, en formant de l'azotite d'ammoniaque.

Si l'eau contient un alcali fixe (potasse, chaux), on obtient un azotite fixe et de l'ammoniaque.



$$Az^2 + 2H^2O = Az^2H^4O^2.$$

Mais cette absorption n'a pas lieu sous de faibles tensions.

12. Avec l'azote mêlé d'oxygène, en présence de la potasse étendue, on obtient de l'azotate de potasse.

13. Les *composés organiques* absorbent, en général, l'azote sous l'influence de l'effluve, comme il sera dit tout à l'heure.

14. L'*hydrogène sulfuré* est décomposé par l'effluve en hydrogène libre, soufre et polysulfure d'hydrogène.

15. L'*hydrogène sélénié* est décomposé en hydrogène libre, sélénium et polyséléniure d'hydrogène.

16. L'*hydrogène phosphoré* est décomposé en hydrogène et sous-phosphure jaune.

17. La *vapeur d'eau* n'est pas décomposée.

Réciproquement, l'hydrogène et l'oxygène ne se combinent pas

même sous l'influence de fortes tensions d'effluve proprement dite, capables de former de l'ozone. Cependant leur combinaison a lieu peu à peu sous l'influence de la pluie de feu, parfois avec explosion.

18. Les fluorures de bore, de sélénium, le chlorure de bore, le chlore gazeux, le brome ne sont pas modifiés.

19. L'*acide sulfureux* se décompose partiellement, en fournissant du soufre et de l'oxygène libre; lequel se recombine avec l'excès d'acide sulfureux, pour former les anhydrides sulfurique et même persulfurique.

20. L'*acide sulfureux* mêlé avec un excès d'*oxygène* se change en acide persulfurique.

21. L'*acide carbonique* est décomposé par de fortes tensions d'effluve en oxyde de carbone et oxygène; action limitée par la recombinaison inverse.

L'oxygène ainsi formé est mêlé avec un composé très actif, qui semble être de l'*acide percarbonique.*

22. L'*oxyde de carbone pur* est décomposé partiellement par l'effluve à haute tension, en acide carbonique et sous-oxyde de carbone :



$$5CO = CO^2 + C^4O^3.$$

L'oxyde de carbone et l'azote ne réagissent pas.

23. L'*oxyde de carbone* et l'*hydrogène* (¹) étant mis en présence d'un excès d'hydrogène, tout l'oxyde de carbone disparaît en 24 heures sans production d'acide carbonique, ni de carbure gazeux, et il se forme un hydrate de carbone.

En présence d'un excès d'oxyde de carbone, tout l'hydrogène disparaît, avec formation d'un composé plus oxydé que les hydrates de carbone.

Avec des proportions intermédiaires, on voit apparaître des carbures gazeux et un peu d'acétylène.

(¹) *Voir* sur *Les actions chimiques exercées par l'effluve sur les composés du carbone*, mon Mémoire développé (*Annales de Ch. et de Phys.*, 7ᵉ série, t. XVI, p. 5 à 103).

24. *Oxyde de carbone mêlé d'hydrogène et d'azote.* — En 24 heures, il se forme des composés azotés complexes.

25. *Acide carbonique et hydrogène en excès.* — Condensation en 6 heures, avec formation d'un hydrate de carbone; l'oxyde de carbone apparaît transitoirement.

26. *Acide carbonique, azote et hydrogène.* — Il se forme de l'azotite d'ammoniaque et des composés amidés.

27. *Carbures d'hydrogène gazeux.* — Ces carbures, soumis à l'action de l'effluve, sont décomposés.

Les carbures acétyléniques $C^n H^{2n-2}$ se condensent en polymères, sans perte notable d'hydrogène.

Les carbures plus hydrogénés fournissent de l'hydrogène, de l'acétylène (transitoire) et des carbures condensés, c'est-à-dire polymérisés.

L'*azote* est absorbé, en général, *par presque tous les composés organiques* liquides et même solides, sous l'influence prolongée de l'effluve.

CHAPITRE VI.

ACTION DES RÉACTIFS ET SPÉCIALEMENT DES DISSOLVANTS PROPREMENT DITS SUR LES GAZ. — ANALYSE PAR LES DISSOLVANTS.

§ 1. — *Des réactifs dans l'analyse des gaz en général.*

L'analyse des gaz exige l'emploi d'un certain nombre de réactifs, destinés soit à les absorber, soit à les transformer en gaz absorbables; comme il arrive dans les méthodes de combustion eudiométrique. Dans la plupart des cas, d'ailleurs, les réactifs suffisent et conduisent même à des résultats plus rapides et plus précis que les combustions. On peut partager les réactifs en trois groupes, suivant leur état physique : réactifs solides, réactifs liquides, réactifs gazeux. Nous nous occuperons des réactifs solides et des réactifs gazeux dans les Chapitres suivants, réservant celui-ci aux liquides.

Les réactifs liquides sont les plus employés. Ils comprennent deux classes, savoir :

1° Les réactifs qui exercent une action chimique proprement dite et transforment les gaz en composés nouveaux, stables, solides ou liquides : tels sont l'eau absorbant le fluorure de bore,

la potasse dissoute absorbant l'acide carbonique,

l'acétate de plomb dissous absorbant l'hydrogène sulfuré,

le pyrogallate de potasse absorbant l'oxygène, etc.

L'action du vide ou l'ébullition ne régénère pas les gaz ainsi dissous.

2° Les réactifs qui ne forment pas avec les gaz de composés stables proprement dits, tels que l'eau dissolvant l'oxyde de méthyle, ou l'acide carbonique. Ce cas comprend les réactifs qui forment des composés dissociables : par exemple, l'eau dissolvant le gaz ammoniac, ou l'acide sulfureux.

Les derniers réactifs sont particulièrement précieux, à cause de la possibilité de régénérer le gaz absorbé.

Avant d'aller plus loin et au point de vue de l'analyse des gaz, il convient d'envisager d'abord les réactifs comme agents de concentration et comme agents de régénération.

§ 2. — *Agents de concentration.*

En effet, on peut se servir des réactifs de deux manières : soit pour reconnaître immédiatement un gaz pur, ou contenu en forte proportion dans un mélange;

Soit comme agents de concentration d'un gaz contenu en faible proportion dans un mélange.

C'est sous la première forme que la plupart des réactifs sont employés le plus souvent dans les analyses gazeuses.

Mais certains réactifs jouent un rôle essentiel comme agents de concentration, et l'on en parlera d'abord. Tel est le cas de l'eau de chaux pour reconnaître une trace d'acide carbonique;

De l'azotate d'argent, pour reconnaître une trace d'acide chlorhydrique;

De l'acétate de plomb, pour l'hydrogène sulfuré;

Du sulfate de cuivre, pour les hydrogènes sulfuré, arsénié, etc.;

Du chlorure cuivreux ammoniacal, pour l'acétylène;

Du brome, pour les carbures éthyléniques, etc.

Non seulement la plupart de ces réactifs fournissent des *précipités caractéristiques;* mais ils permettent de recueillir les gaz disséminés dans une grande masse de gaz étrangers : ce sont donc des *agents de concentration.*

La même faculté peut appartenir à certains réactifs, sans se traduire par l'apparition d'aucun précipité. Tel est le cas de la potasse absorbant les moindres traces d'acide carbonique, d'acide sulfureux, d'hydrogène sulfuré. Cette faculté est continuellement mise en œuvre dans les analyses gazeuses, pour dépouiller complètement un mélange de certains gaz et pour en doser les plus petites quantités.

L'aptitude de concentration dans les exemples précédents repose sur la formation de certains composés. Mais elle existe aussi et est utilisée pour récolter les gaz très solubles dans un dissolvant, sans y contracter de combinaison tout à fait stable, mais cependant en formant un composé notable : à la condition que cette combinaison soit dissociable par le vide ou par la chaleur, ou bien encore par le déplacement à l'aide d'un autre gaz.

Tel est le cas de l'eau, dissolvant le gaz ammoniac, ou la méthylamine;

Du chlorure cuivreux acide dissolvant l'hydrogène phosphoré, l'oxyde de carbone, les carbures d'hydrogène éthyléniques ou acétyléniques, etc.

On observe à cet égard et l'on utilise tous les cas concevables, depuis les gaz très solubles, tels que ceux que je viens de citer, jusqu'aux gaz médiocrement solubles dans l'eau ou dans l'alcool, tels que le protoxyde d'azote, le chlore, l'acide carbonique, l'acétylène, et jusqu'aux gaz très peu solubles, tels que l'azote, l'oxygène, l'hydrogène.

On décrira, en parlant de l'eau envisagée comme dissolvant, les précautions à prendre pour récolter par dissolution les gaz de ces différents groupes et pour les concentrer.

Afin d'achever de définir les méthodes générales employées dans l'analyse des gaz, il convient de parler de leur régénération, aux dépens des agents mis en œuvre pour les concentrer.

§ 3. — Régénération des gaz absorbés.

La régénération à l'état de pureté des gaz absorbés, ou dissociés, par des réactifs liquides, ou solides, constitue une partie essentielle et trop souvent oubliée de leur analyse : cela dans les analyses par pesées, aussi bien que dans les analyses par combustion. L'existence réelle de certains gaz dans des mélanges a été trop souvent conclue du calcul de ces analyses, d'après des hypothèses particulières, alors qu'ils n'en contenaient que des doses nulles. Cette erreur a été particulièrement commise dans nombre d'analyses de gaz pyrogénés, gaz d'éclairage, de hauts fourneaux, etc.

Or il est *indispensable, pour pouvoir affirmer l'existence d'un gaz,* surtout en petite quantité, de l'*isoler en nature et pur;* fût-ce en proportion moindre que sa dose totale dans le mélange initial.

Cette régénération est facile lorsque le gaz a été simplement dissous dans un liquide; ou bien s'il y existe à l'état de composé dissociable. Tel est le cas de l'acide carbonique, de l'oxygène, de l'azote dissous dans l'eau; ou bien encore de l'oxyde de carbone dissous dans le chlorure cuivreux, avec lequel il forme un composé cristallisable, mais dissociable. Dans les cas de ce genre, on peut extraire tout ou partie des gaz dissous par trois procédés : le vide, la chaleur, le déplacement.

1° *Vide.* — On reprend le liquide qui a dissous les gaz : soit dans les flacons ou tubes qui le renferment; soit dans une éprouvette sur le mercure, à l'aide d'un tube-siphon à robinet, communiquant avec une capacité où l'on a fait à l'avance le vide, au moyen d'une pompe à

mercure, ou de la trompe Sprengel (disposition analogue à celle de la figure 61, p. 134).

Les gaz dissous s'y dégagent, suivant une proportion qui dépend du rapport entre le volume du liquide et celui de la capacité : ce rapport étant déterminé par le coefficient de solubilité du gaz, conformément aux lois de Dalton et Henry, ou par des règles du même genre.

Dans tous les cas, on peut réaspirer le gaz dégagé, ou dégageable dans cette capacité, à l'aide de la trompe à mercure, et le faire repasser de nouveau dans une autre éprouvette sur la cuve à mercure, où il sera recueilli pur.

L'action du vide peut être aidée, d'ailleurs, en élevant un peu la température de la dissolution.

2° *Ébullition.* — On introduit le liquide renfermant le gaz dissous, dans une fiole, ou dans un tube fermé par un bout.

Si le volume du liquide est peu considérable, on le fait passer directement d'une éprouvette, sur le mercure, dans un tube fermé par un bout, en évitant tout contact avec l'air. Le tube étant rempli et tenu renversé sous le mercure, on y ajuste un tube à dégagement, capillaire et monté sur bouchon; on a soin d'immerger ce tube sous le niveau de la cuve, de façon à l'emplir d'avance et entièrement de mercure. Le liquide refoulé par le bouchon chasse le mercure du tube à dégagement, sans qu'il y rentre de l'air.

On retourne l'appareil, et on le chauffe doucement sur un bec de gaz, la flamme entourant la partie supérieure du vase, jusqu'à ce que le liquide soit entré en ébullition. On recueille dans une éprouvette les premiers centimètres cubes, qui s'échappent avec une portion du gaz dissous. Puis on change d'éprouvette, et l'on continue à recueillir le gaz par une ébullition très douce, de façon à ne faire passer que très peu de liquide au dehors, avec le gaz dégagé.

Celui-ci peut être ensuite analysé par les voies ordinaires.

3° *Déplacement.* — Ce procédé a été décrit plus haut (p. 37-38).

4° *Artifices spéciaux.* — (*a*). On peut, dans certains cas, dégager à froid le gaz dissous dans un liquide par le mélange avec un autre liquide. Je citerai comme exemple un carbure d'hydrogène, tel que le propane ou l'éthane dissous dans l'alcool absolu. En ajoutant à ce liquide son volume d'eau, la plus grande partie du propane se dégage; ce gaz étant beaucoup moins soluble dans un mélange d'alcool absolu et d'eau à volumes égaux que dans la somme de ces deux vo-

lumes agissant séparément. On sait qu'il en est de même de l'azote et de l'oxygène de l'air, lorsqu'on mélange d'eau l'alcool absolu qui en est saturé.

(*b*). En ajoutant à l'eau et à l'alcool des sels très solubles, de façon à obtenir des solutions concentrées, la solubilité de la plupart des gaz diminue notablement.

Tels sont les procédés à l'aide desquels on régénère un gaz simplement dissous dans un liquide, ou formant avec lui une combinaison aisément et immédiatement dissociable.

(*c*). Il importe de remarquer que la méthode de régénération s'étend beaucoup plus loin et s'applique à la plupart des gaz accumulés par les méthodes de concentration. Ainsi, par exemple, on peut évaporer une dissolution de potasse contenant de l'acide carbonique, puis traiter la liqueur concentrée par l'acide chlorhydrique et récolter sur le mercure l'acide carbonique en nature.

Ce procédé a même été employé comme dosage; à la condition, bien entendu, d'employer de la potasse exempte de carbonate et évaporée à l'abri de l'atmosphère qui pourrait lui en fournir.

(*d*). On peut même exécuter ce traitement sans évaporation préalable, en introduisant la liqueur dans une fiole traversée par un courant lent d'azote, que l'on dirige ensuite dans un liquide et appareil dessiccateur, suivis d'un tube de Liebig pesé, contenant de la potasse. L'accroissement de poids représente alors l'acide carbonique (mis en liberté par l'acide chlorhydrique), s'il n'y avait point d'autre gaz absorbable par la potasse. — Pour suivre ces différentes marches, il est essentiel, je le répète, d'opérer avec de la potasse initiale complètement exempte d'acide carbonique.

De même, l'hydrogène sulfuré, récolté dans la potasse, peut en être dégagé par l'acide chlorhydrique sous forme gazeuse, après concentration par évaporation. Il convient alors d'éviter avec le plus grand soin l'action oxydante de l'air sur les sulfures alcalins; ce qui se réalise en opérant dans un courant d'azote.

Mais il est d'ordinaire préférable de doser directement le sulfure alcalin, sans évaporation, par les méthodes volumétriques de la voie humide.

(*e*). Au contraire, l'hydrogène sulfuré étant changé d'abord en sulfure de plomb ou de cuivre, ce sulfure insoluble peut être recueilli rapidement sur un filtre et lavé; puis on régénère le gaz primitif en nature, par l'action de l'acide chlorhydrique *concentré*.

Cette méthode ne serait pas applicable à la régénération de l'hydrogène arsénié.

De même l'acétylène, récolté sous forme d'acétylène cuivreux, est régénérable par l'action de l'acide chlorhydrique employé sans excès trop considérable; sinon il se formerait un chlorhydrate d'acétylène.

De même, l'ammoniaque étant récoltée dans une solution sulfurique ou chlorhydrique étendue, on évapore à sec au bain-marie; puis on régénère l'ammoniaque sous forme gazeuse, en mélangeant le résidu avec une quantité proportionnelle de potasse *très concentrée.*

De même encore, le gaz chlorhydrique étant recueilli dans la potasse, on évapore celle-ci, et l'on traite le résidu par l'acide sulfurique concentré, lequel régénère le gaz primitif.

(*f*). Voici des réactions régénératrices plus compliquées, mais également efficaces, qui mettent en évidence toute l'étendue des procédés de concentration. L'observation a montré que l'oxyde de carbone, — contenu même à l'état de traces dans de grandes masses d'air, débarrassées de poussières organiques et mises en contact avec de l'eau contenant de la potasse, ou de la chaux, ou de la baryte, libres ou bicarbonatées, — est absorbé au bout d'un certain temps (quelques semaines). En évaporant ensuite cette eau, le résidu renferme du formiate, et ce sel, traité par l'acide sulfurique concentré, régénère à une très douce chaleur de l'oxyde de carbone en nature.

(*g*). L'éthylène peut être récolté sous forme de bromure et régénéré, lorsqu'on chauffe ce dernier composé en tube scellé, vers 250°, avec de l'iodure de potassium, de l'eau et du cuivre ([1]). Cette réaction a été appliquée, dans quelques-unes de mes expériences, à des gouttelettes de bromure d'éthylène, pesant quelques centigrammes, et elle a permis l'analyse eudiométrique rigoureuse du gaz régénéré.

(*h*). C'est encore ici le lieu de rappeler, pour montrer la fécondité analytique de la méthode de régénération après concentration :

L'absorption de l'oxygène par la baryte anhydre, à haute température, en formant du bioxyde de baryum, et sa régénération au moyen de ce dernier corps, par voie humide ou pyrogénée;

La fixation de l'azote par l'eau, sous forme d'azotite d'ammoniaque, par l'action de l'effluve; et la régénération de l'azote par la décomposition spontanée de ce sel;

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LI, p. 54; — *Les carbures d'hydrogène,* t. III, p. 28 et t. I, p. 244, 253.

La fixation et la régénération, par l'hémoglobine du sang, de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, etc.

Il existe ainsi tout un groupe de réactifs susceptibles d'absorber un gaz, puis de le régénérer par des réactions simples et directes.

Cependant il est clair que cette méthode ne saurait s'appliquer à tous les cas. Citons seulement les exemples négatifs suivants : l'oxygène absorbé soit par le chlorure cuivreux ammoniacal, soit par les sels de protoxyde de chrome, soit par le pyrogallate de potasse, n'est pas régénérable par des réactions directement inverses. On ne régénère pas davantage l'oxychlorure de carbone absorbé par la potasse, avec formation de chlorure et de carbonate, etc.

La méthode de régénération, surtout après concentration, n'en présente pas moins une grande importance comme procédé de contrôle, et même, dans certains cas, de préparation de corps rares.

Il est clair qu'elle s'applique non seulement aux absorbants liquides ou dissous, mais même à des absorbants solides.

§ 4. — Des dissolvants simples.

Tous les liquides peuvent être employés comme dissolvants simples, lorsqu'ils n'exercent pas d'action chimique sur les gaz qu'ils dissolvent. Toutefois cette désignation s'applique particulièrement à des dissolvants neutres, tels que l'eau, l'alcool, la benzine, le perchlorure de carbone et, dans certains cas, le sulfure de carbone, etc. On y comprend cependant quelques dissolvants acides, tels que l'acide acétique cristallisable.

Commençons par l'eau : les manipulations et modes d'action de ce liquide étant applicables aux autres d'une façon générale.

1. *Eau*. — L'eau est fréquemment employée pour absorber divers gaz très solubles, tels que l'ammoniaque, les hydracides, les fluorures de bore et de silicium, etc. Une quantité d'eau extrêmement faible suffit pour dissoudre des volumes considérables de ces gaz, en formant des hydrates, souvent cristallisables. D'autres gaz, également solubles, ne sont absorbés qu'en faibles proportions. Tels sont : l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, l'acétylène, etc.

L'addition de l'eau à un gaz se fait de deux manières différentes, selon sa proportion relative. S'agit-il d'un gaz très soluble : on emploie un très petit tube fermé par un bout, contenant 1^{cm^3} d'eau, par exemple. On peut même restreindre à volonté ce faible volume d'eau en ajoutant du mercure dans le petit tube. On emplit celui-ci à l'aide

d'un tube effilé, pour parer aux effets de la capillarité, qui s'opposent à l'introduction directe de l'eau par déversement; puis on pose le doigt sur l'orifice du tube; puis on l'introduit renversé sous le mercure, au-dessous de l'éprouvette et on le retourne. Quelques secousses font passer l'eau dans l'éprouvette, où son action s'exerce.

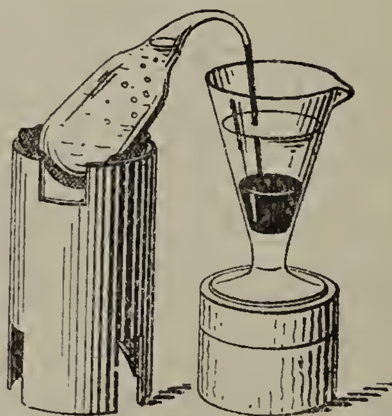
Si l'on a besoin d'une dose d'eau plus forte, on l'introduit avec une pipette courbe.

On sait que l'eau offre cet inconvénient de laisser dégager, par voie d'échange, l'air qu'elle tient en dissolution au sein des gaz avec lesquels on l'agite.

Il faut donc avoir de l'eau privée d'air. A cette fin, on la fait bouillir et on la conserve à l'abri de l'air. On procède comme il suit, et ce procédé s'applique également à l'alcool et à la plupart des autres liquides.

On étire à la lampe un matras d'essayeur, vers l'origine du col, et on recourbe la partie étirée de manière à lui donner la forme représentée dans la figure 65. On remplit d'eau le ballon ainsi préparé, en procé-

Fig. 65.



dant comme pour remplir de mercure un thermomètre; c'est-à-dire en chauffant légèrement et en plongeant la pointe dans l'eau, de manière à laisser, par refroidissement, pénétrer un peu du liquide jusque dans la panse du matras. On le vaporise de nouveau, pour achever le remplissage. On soutient le matras, à l'aide d'un support à pince, pendant ces opérations.

Le matras tout à fait plein est alors chauffé, son bec demeurant plongé sous une couche de mercure, et l'eau est maintenue en ébullition, jusqu'à ce que le cinquième ou le quart de son volume ait été volatilisé. On éteint le feu, en laissant plonger sous du mercure la pointe effilée du matras. Pendant le refroidissement, le mercure remplace l'eau expulsée. Le matras doit demeurer complètement rempli, ainsi que son col recourbé, aussitôt que la condensation a eu lieu, et cela

sans qu'il subsiste, même temporairement, aucune bulle dans le coude supérieur.

La question étant fort délicate, pour plus de certitude, — et lorsqu'il s'agit de faire agir cette eau sur le gaz destiné aux analyses, — on peut recourir au procédé suivant. On transporte le matras avec son verre sur la cuve à mercure ordinaire. On enlève alors le verre, en fixant le matras, mais sans que la pointe sorte jamais du mercure. Puis on chauffe sur un bec de gaz, avec interposition d'une toile métallique et l'on porte le liquide lentement à l'ébullition, en évitant les soubre-

Fig. 66.



sauts. Pendant tout ce temps, la pointe capillaire coudée demeure immergée sur la cuve, au-dessous d'une éprouvette remplie de mercure.

Pour peu qu'il y reste encore une trace d'air, elle se dégage en bulles au début et passe dans l'éprouvette avec les premières gouttes de liquide. On isole aussitôt l'éprouvette, dans laquelle les bulles ne disparaissent pas, la dose du liquide y étant insuffisante pour les dissoudre.

On peut d'ailleurs, pour plus de certitude, ajouter alors dans l'éprouvette quelques centimètres cubes de gaz carbonique absolument pur : l'air dissous s'y diffuse. En reprenant le mélange gazeux par une goutte de potasse, le gaz carbonique disparaît, laissant la bulle d'air visible. L'expérience prouve qu'en observant la marche sus-indiquée, on finit par purger complètement d'air le liquide du matras (eau ou alcool), à la condition d'en évaporer un dixième au moins pour la purge.

Pour se servir de cette eau, ou de cet alcool bouilli, on renverse le matras sur la cuve à mercure, et à l'aide d'une pince on casse la pointe effilée sous le mercure, jusqu'au col. Tout ou partie de l'eau du matras peut être recueillie dans une éprouvette, puis transvasée à volonté dans d'autres éprouvettes. Cette eau doit être maniée toujours absolument à l'abri du contact de l'air.

En effet, l'eau bouillie avec ces précautions absorbe une petite bulle d'air, presque avec la même rapidité qu'une bulle de gaz ammoniac.

L'*emploi de l'eau bouillie au contact de l'air* dans une fiole ouverte,

tel qu'on le pratique souvent, est *illusoire*. En effet, l'eau reprend ainsi à mesure, sur divers points de sa surface, l'air qu'elle perd à côté, et elle s'en sature de nouveau pendant le refroidissement, avec une promptitude qu'on ne saurait soupçonner si l'on n'en faisait l'épreuve.

Dans les cas où l'on se borne à avoir besoin d'eau exempte d'oxygène, il suffit d'y faire passer un courant d'hydrogène ou d'azote, tandis qu'on la chauffe, et de laisser refroidir dans ce courant. Mais alors les gaz recueillis sur cette eau sont souillés d'hydrogène ou d'azote.

Ce n'est pas tout : l'emploi de l'eau a pour effet de saturer de vapeur d'eau les gaz mis en contact avec elle. La tension de la vapeur d'eau dans ces gaz est donnée par des Tables connues pour toute température. Sa présence peut être constatée immédiatement, à l'aide d'une bulle de gaz chlorhydrique, ou mieux de fluorure de bore. On débarrasse les gaz de cette vapeur, en les agitant avec une seule goutte d'acide sulfurique concentré; ou bien en les faisant digérer pendant quelques heures avec un fragment de potasse récemment fondue.

2. *Alcool.* — L'alcool est employé comme dissolvant des hydracides gazeux, qu'il dissout en grande proportion, formant d'abord des alcoolates, facilement dissociables, lesquels se changent plus ou moins vite en éthers halogénés.

L'alcool dissout aussi l'ammoniaque à la façon de l'eau; et il la dégage par la chaleur, ou par le vide.

On l'emploie particulièrement pour dissoudre simplement le protoxyde d'azote et les carbures d'hydrogène, tels que le propane, l'éthane, le formène.

On peut, par l'application méthodique des propriétés des dissolvants, séparer par l'alcool ces carbures d'avec l'hydrogène et même entre eux; cette méthode sera exposée plus loin en parlant des mélanges.

La tension de vapeur de l'alcool est assez considérable aux températures ordinaires pour qu'il soit nécessaire, même dans des essais grossiers, de tenir compte, en faisant les lectures, de cette tension; à moins d'éliminer la vapeur d'alcool, en agitant le résidu gazeux avec une goutte d'acide sulfurique concentré.

3. La benzine, le térébenthène, les huiles, l'acide acétique cristallisable, sont parfois employés comme dissolvants simples. La benzine possède une teneur de vapeur très notable et dont l'élimination est difficile.

Dans tous les cas, il est nécessaire de purger ces liquides de l'air, qui s'y trouve contenu en plus forte dose que dans l'eau. On y parvient à l'aide du vide en général; plus spécialement à l'aide de l'ébullition pour les liquides volatils.

Mais il convient de ne jamais oublier que, au cours de la conservation en vase clos de tous ces liquides, l'oxygène libre qu'ils peuvent contenir finit presque toujours par disparaître, en y laissant seulement de l'azote dissous. En outre, plusieurs liquides organiques, tels que le térébenthène et les carbures pyrogénés, contiennent de l'oxygène combiné dans un état particulier, tel qu'ils le cèdent aisément aux corps oxydables et le reprennent à mesure à l'air : jouant ainsi le rôle d'intermédiaire entre l'atmosphère et les matières colorantes ou autres corps oxydables.

CHAPITRE VII.

ACTION CHIMIQUE DE L'OXYGÈNE SUR LES GAZ. ANALYSE PAR COMBUSTION.

Les réactions analytiques de l'oxygène peuvent être groupées sous trois titres : actions immédiates à froid;

Actions lentes à froid;

Combustions vives, provoquées par la chaleur ou par l'étincelle électrique.

§ 1. — Actions immédiates d'oxydation, sans combustion vive.

L'oxygène se combine immédiatement, à froid, avec le bioxyde d'azote, en formant des vapeurs rouges de gaz hypoazotique. Cette réaction est caractéristique; surtout si l'on y joint celles des acides oxygénés de l'azote sur le sulfate ferreux solide, imbibé d'acide sulfurique : mélange qui se colore en rose;

Ou bien leur action sur la diphénylamine, colorable en bleu.

L'oxygène agit aussi immédiatement sur l'hydrogène phosphoré gazeux, mêlé de phosphore liquide; sur l'hydrogène silicé, sur les acétylènes chloré et bromé, tous corps spontanément inflammables.

Mélangé avec l'hydrogène phosphoré pur, l'oxygène s'oxyde lentement à froid, sous la pression ordinaire. Mais le mélange détone, s'il est chauffé vers 150°; ou bien encore s'il éprouve une diminution subite et notable de pression.

Le phosphore chauffé légèrement prend feu dans l'oxygène.

La plupart des métaux absorbent ce gaz à une température élevée.

L'oxygène est absorbé immédiatement à froid par les hydrosulfites, les sels chromeux, le chlorure cuivreux ammoniacal, le pyrogallate de potasse, tous agents employés dans l'analyse des gaz.

§ 2. — Actions lentes.

Une multitude de corps absorbent lentement l'oxygène à la température ordinaire. Tel est le cas du phosphore humide, qui s'y unit avec phosphorescence dans l'obscurité : réaction utilisée dans l'analyse pour le séparer des autres gaz. A cet effet, on introduit dans le mélange, sur le mercure, un petit bâton de phosphore moulé et humecté, et l'on examine s'il luit dans l'obscurité. Il se produit alors des fumées blanches. Quand la lueur a cessé, il n'y a plus d'oxygène libre. Mais il convient de débarrasser le gaz restant des vapeurs de phosphore, de ses composés, et même de celle de l'acide azotique, formé sous son influence aux dépens de l'azote qui accompagne d'ordinaire l'oxygène.

Les sulfures alcalins ont été employés autrefois pour absorber l'oxygène dans les analyses; mais leur usage est moins commode que celui du corps précédent.

L'acide sulfureux humide, l'hydrogène sulfuré humide et la plupart des gaz hydrogénés formés par les métaux ou par les métalloïdes sont décomposés lentement par l'oxygène à froid, et surtout sous l'influence de la lumière. Plusieurs laissent séparer l'élément uni à l'hydrogène (soufre, sélénium, tellure, iode), parfois accompagné des produits des oxydations (acide sulfurique).

Les acides azoteux et sulfureux et leurs sels absorbent lentement l'oxygène.

La plupart des métaux absorbent lentement l'oxygène humide. Tel est notamment le cas du cuivre, de l'étain, du zinc, du plomb, du mercure et même de l'argent, tous métaux qui perdent rapidement leur éclat au contact de l'atmosphère.

Cette oxydation des métaux est accélérée par la présence des acides, particulièrement de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, et même par la présence de leurs sels, celle des chlorures surtout. Aussi les objets de cuivre et même d'argent sont-ils altérés, ou désagrégés et même dissous par un séjour prolongé dans l'eau de mer, ou des eaux saumâtres; ce phénomène a quelque importance en archéologie.

L'action de l'oxygène sur le cuivre, avec le concours de l'acide sulfurique, est assez prompte pour avoir été utilisée dans l'analyse de l'air.

De même l'action du cuivre en présence de l'ammoniaque, spécialement pour la préparation de l'azote au moyen de l'air, l'ammoniaque étant en partie oxydée simultanément, avec production d'azotite.

Enfin la plupart des composés organiques, liquides, solides ou

dissous, sont oxydés lentement par l'oxygène humide, surtout avec le concours de la lumière;

Ou bien avec le concours des alcalis, qui déterminent la formation des sels correspondants, en raison de l'excès d'énergie résultant de la chaleur de neutralisation. On détruit ainsi la plupart des matières colorantes.

Ces diverses réactions deviennent beaucoup plus actives lorsqu'on opère avec l'ozone, forme active de l'oxygène, dégageant beaucoup plus de chaleur pour une même oxydation. Dans ce cas, elles peuvent aller jusqu'à enflammer certains mélanges gazeux contenant des hydrocarbures.

§ 3. — Combustions vives.

Les gaz renfermant un élément oxydable (carbone, hydrogène, soufre, etc.) sont presque tous combustibles, à une haute température, sous l'influence de l'oxygène ou des corps oxydants (oxydes de plomb, de cuivre, chromate de plomb, chlorate de potasse, acide iodique, etc.). L'oxyde de cuivre est particulièrement employé pour ces combustions, dans les appareils bien connus qui servent aux analyses organiques.

On utilise spécialement pour les analyses gazeuses les combustions vives provoquées, soit par le contact d'un corps enflammé, tel qu'une allumette présentée à l'orifice de l'éprouvette renfermant le gaz;

Soit par l'étincelle électrique dans les eudiomètres clos, lesquels se prêtent en outre aux mesures analytiques les plus délicates.

Entrons dans quelques détails.

Les gaz se partagent, sous ce rapport, en trois catégories, selon :

1° Qu'ils s'enflamment (combustibles);

2° Ou bien qu'ils entretiennent la combustion (comburants);

3° Ou bien qu'ils ne sont ni comburants ni combustibles.

1° Les gaz comburants sont susceptibles de rallumer une allumette offrant quelques points en ignition : ce sont l'oxygène et le protoxyde d'azote.

2° Les gaz combustibles sont les composés hydrogénés et sulfurés, l'oxyde de carbone et le cyanogène. On peut les brûler dans diverses conditions : par exemple les enflammer, en présentant une allumette à l'orifice de l'éprouvette qui les renferme; ou bien les mélanger avec un excès d'oxygène et les enflammer, ce qui donne lieu à une détonation.

Leur combustion se fait avec des circonstances caractéristiques

qui permettent de reconnaître un grand nombre de gaz; telles que coloration, dépôt de solides, ou de liquides doués de certaines réactions, etc.

Ainsi, l'*hydrogène* brûle avec une flamme presque incolore et il dépose dans l'éprouvette une rosée d'eau, exempte de réaction acide. Ce gaz doit être enflammé, l'orifice de l'éprouvette tenu en bas; sinon il se mélange avec de l'air et brûle avec explosion.

L'oxyde de carbone brûle avec une flamme bleue, sans déposer ni solide ni liquide, et le produit précipite l'eau de chaux.

Le *cyanogène* brûle avec une flamme pourpre, sans production de dépôt, ni de liquide. Il développe de l'acide carbonique et laisse de l'azote.

Les *gaz organiques chlorés* et *borés* brûlent avec une flamme verte.

Les *carbures d'hydrogène,* l'oxyde de méthyle et autres vapeurs ternaires brûlent en produisant de l'eau et de l'acide carbonique, sans former d'acide énergique.

On distingue la dose relative d'hydrogène contenue dans un gaz par cette circonstance que les carbures très hydrogénés (formène) ont une flamme peu éclairante, et brûlent sans dépôt de carbone.

Les carbures peu hydrogénés (acétylène) déposent, au contraire, du carbone, avec une flamme fuligineuse.

Enfin, les carbures, où le carbone et l'hydrogène sont à peu près à équivalents égaux, brûlent avec le maximum d'éclat et presque sans déposer de carbone.

Pour bien constater la production de l'acide carbonique, il est utile de mélanger à l'avance les gaz hydrocarbonés avec un excès d'oxygène.

Au contraire, si l'on enflamme les gaz hydrocarbonés à l'état pur, au contact de l'air, ils brûlent peu à peu, de couche en couche, en produisant une certaine dose d'acétylène. On en constate aisément la formation en versant au fond de l'éprouvette un peu de chlorure de cuivre ammoniacal, avant d'enflammer le gaz. L'acétylène caractérise ainsi à la fois la présence du carbone et celle de l'hydrogène.

Les *hydrogènes sulfuré, sélénié, telluré, phosphoré, arsénié, antimonié, silicé,* brûlent avec des flammes colorées, plus ou moins brillantes, en laissant précipiter du soufre jaune, du sélénium rouge, du phosphore jaune rougeâtre, de l'arsenic, de l'antimoine, du silicium brun.

Mélangés d'oxygène, les mêmes gaz brûlent avec explosion, en produisant des composés *acides,* sous forme de poudres blanches pour un certain nombre. Plusieurs de ces acides (acides phosphorique,

sulfurique, sulfureux) possèdent une réaction énergique sur le tournesol.

Chacun de ces dépôts, obtenus tant sans mélange qu'après mélange d'oxygène, peut être examiné ensuite et fournir des caractères spécifiques. Par exemple, le soufre déposé sur la paroi d'un tube mince pendant la combustion peut être enflammé, en chauffant la paroi sur un bec de gaz, et il brûle avec production d'acide sulfureux;

Le *phosphore* ainsi déposé s'enflamme en développant de l'acide phosphorique;

L'*arsenic* brûle à l'air, en produisant une fumée blanche d'acide arsénieux. Ce dernier corps étant oxydé par l'acide azotique, fournit ensuite, avec les précautions connues, de l'arséniate d'argent rouge brique, etc.

L'*oxysulfure de carbone et la vapeur de sulfure de carbone* brûlent avec production de soufre, d'acide sulfureux et d'acide carbonique.

Les *gaz organiques contenant de l'azote,* tels que la *méthylamine,* en brûlant incomplètement, produisent de l'acide cyanhydrique, que l'on caractérise par la formation du bleu de Prusse.

Les *gaz ou vapeurs organiques qui contiennent du chlore, du brome ou de l'iode,* tels que les éthers méthyliques, brûlent en formant à la fois de l'acide carbonique et de l'eau. En outre les uns forment de l'iode; d'autres du brome et de l'acide bromhydrique; les autres, enfin, de l'acide chlorhydrique.

L'*iode* se reconnaît de suite et d'après son action sur le chloroforme ou sur le papier amidonné; le *brome,* par sa couleur et en agitant le mélange avec de l'éther, qui se colore en rouge.

L'*acide chlorhydrique* demande quelque précaution pour ne pas être confondu avec l'acide cyanhydrique et l'acétylène, produits simultanément, lesquels précipitent également l'azotate d'argent, même acidulé. Pour éviter toute erreur, après la combustion, on agite les gaz de l'éprouvette avec quelques centimètres cubes d'eau, de façon à dissoudre l'acide chlorhydrique; on décante l'eau, on la chauffe jusqu'à l'ébullition. C'est alors seulement qu'on y verse l'azotate d'argent.

Les diverses réactions qui viennent d'être examinées permettent de caractériser immédiatement par combustion et allumage au contact d'une flamme la plupart des gaz combustibles.

Rappelons maintenant qu'on peut en provoquer les combustions par l'étincelle électrique dans les eudiomètres : ce qui constitue une méthode analytique à la fois qualitative et quantitative. Elle sera décrite dans la partie du présent Ouvrage relative à l'analyse quanti-

tative. On se bornera ici à dire que les corps combustibles contenus en très petites quantités dans un mélange gazeux ne brûlent pas immédiatement en présence d'un excès d'oxygène, même avec le concours de la chaleur ou de l'étincelle électrique.

Cependant la combustion peut toujours être opérée, mais dans des conditions d'action de plus en plus ralentie. Ainsi on peut faire agir la chaleur en chauffant le mélange gazeux d'une façon prolongée dans une cloche courbe; ou bien par passage à travers un tube de porcelaine rougi. L'emploi de la cloche courbe, en particulier, permet souvent d'opérer une combustion progressive et d'en rechercher ensuite les produits, si l'on possède des méthodes suffisamment sensibles.

Cependant dans les cas de ce genre l'action prolongée de l'étincelle électrique est préférable. On l'exécute à l'aide de l'appareil de la figure 51, p. 115. On finit ainsi par réaliser les combustions, même sur des traces de matières. Rappelons d'ailleurs que les petites quantités d'azote contenues dans des mélanges, renfermant à la fois des gaz combustibles et un excès d'oxygène, fournissent des doses notables des composés oxygénés de l'azote et spécialement, si les gaz sont humides, d'acide azotique [1].

§ 4. — Limites de combustibilité.

Les combinaisons directes entre les gaz, opérées sans l'intervention d'énergies auxiliaires, commencent à s'effectuer seulement à une certaine température et sous une certaine pression. De semblables combinaisons directes dégagent de la chaleur et elles s'accomplissent avec une certaine vitesse, propre à chaque réaction effectuée dans des conditions définies.

Quelle que soit la cause qui les détermine, au cours de la réaction même, le système perd une portion de la chaleur dégagée, cette chaleur étant partagée entre le système réagissant, le mélange des gaz inertes ou non encore combinés, le contact avec les parois des vases par conductibilité, perdue en outre par rayonnement, etc.

Il résulte de ces causes de refroidissement que la température d'un système est toujours inférieure à celle qui pourrait être calculée théoriquement sans perte de chaleur. Elle tend sans cesse à s'abaisser, pendant la durée même du temps où elle s'accomplit. Or, pour que la réaction commencée sur un point se poursuive, il est nécessaire que, malgré ces pertes, la température des régions voisines du point où la

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XXI, p. 145 à 202.

réaction a débuté soit portée à chaque instant, par le progrès même de cette réaction, c'est-à-dire par la combinaison progressive des corps renfermés dans le système initial, à un degré supérieur à la température nécessaire pour son accomplissement.

Cette condition supposée remplie, la réaction se propagera et même la température s'élèvera au-dessus de ce degré.

Or l'expérience prouve que la vitesse d'une réaction, dans des conditions données, croît en général plus vite que la température, étant exprimée par une fonction exponentielle de celle-ci. Elle est d'ailleurs d'autant plus grande que la proportion relative des gaz qui se combinent est plus voisine de la proportion théorique d'une combinaison totale et que leur pression est plus considérable.

En raison de ces circonstances, la vitesse de la réaction accomplie dans des conditions favorables croîtra sans cesse et tendra à devenir explosive. Tel est le cas des combustions effectuées dans l'eudiomètre, en opérant avec la proportion de l'oxygène nécessaire pour brûler entièrement le gaz combustible.

C'est aussi le cas de la détonation d'un composé endothermique, c'est-à-dire formé primitivement avec absorption de chaleur et dès lors susceptible d'en dégager lors de sa décomposition, tel que l'acétylène et les oxydes du chlore. Aussi ces gaz échauffés sont-ils susceptibles de devenir explosifs; surtout en accroissant la pression au delà de deux atmosphères par exemple.

Au contraire, si les conditions d'une combinaison ou réaction exothermique sont telles que la vitesse du refroidissement occasionné par les causes multiples signalées plus haut, soit supérieure à la vitesse de la combinaison ou réaction, celle-ci exigera pour être entretenue l'intervention continue d'une énergie additionnelle : la réaction ne se propagera pas.

Dans le cas d'une combustion, on se trouve ainsi amené à la question des *limites de conductibilité*. Cette limite joue un rôle capital dans les analyses eudiométriques, et dans la propagation des explosions de grisou (mélange d'air et de formène) au sein des mines de houille.

Les chiffres indiqués à cet égard dans les Traités et Mémoires n'ont rien d'absolu : car ils dépendent des proportions relatives des gaz combustibles, entre eux, de leur mélange préalable avec des gaz inertes et plus particulièrement les gaz résultant de la combinaison même. Ils sont en outre subordonnés à la température initiale du système, à sa pression, aux conditions extérieures de refroidissement par contact, conductibilité ou rayonnement; bref, de toutes les causes ten-

dant à abaisser la pression, notamment de la présence des substances étrangères gazeuses, liquides ou solides, qui, dans une faible proportion, exercent souvent une action accélératrice ou retardatrice. Tels sont par exemple le platine ou le palladium, agents condensateurs locaux des gaz, de l'hydrogène et de l'oxygène en particulier.

Ces observations s'appliquent spécialement à la combustion d'un gaz simple, c'est-à-dire de l'hydrogène; mais, la plupart des gaz combustibles étant des gaz composés, et même, à l'exception de l'oxyde de carbone, des hydrures, leur combustion complète n'aura lieu qu'à la condition d'employer une proportion d'oxygène égale ou supérieure à celle que la formule indique. Sinon l'action de l'oxygène se portera de préférence sur l'un des éléments, l'hydrogène en particulier, l'autre élément étant soit mis en liberté (carbone, soufre, etc.), soit partiellement oxydé, voire même partageant l'oxygène avec l'hydrogène, en formant quelque dose d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique, s'il s'agit d'un carbure d'hydrogène.

Cette condition de partage n'est pas incompatible avec une explosion, si les proportions relatives sont voisines de celles d'une combustion totale; mais le partage a lieu aussi sans explosion par combustion progressive plus ou moins rapide. En outre, lorsque l'on opère au contact de l'air, une explosion initiale pourra être suivie d'une inflammation propagée peu à peu jusqu'au fond de l'éprouvette, par l'afflux de l'air extérieur qui n'avait pas concouru au début de la combustion.

Une combustion progressive se produit également lorsqu'un gaz combustible est allumé dans un courant d'air ou d'oxygène sans cesse renouvelé. Mais, dans ces conditions, si l'on opère sous la pression atmosphérique, il reste toujours, après refroidissement, des produits incomplètement brûlés. C'est en raison de cette circonstance que, dans les anciennes déterminations de la chaleur de combustion des matières hydrocarbonées, on jugeait indispensable de diriger les produits de la combustion sur une colonne d'oxyde de cuivre, afin de déterminer la dose des éléments incomplètement brûlés.

Cet inconvénient n'existe pas lorsqu'on mélange les gaz combustibles purs avec l'oxygène, dans les proportions strictement équivalentes et qu'on fait détoner le mélange par une étincelle à volume constant.

On l'évite également en enflammant subitement une matière organique combustible dans une atmosphère d'oxygène comprimé à 25^{atm}; la dose de cet oxygène étant telle que le volume subsistant de l'oxygène dans les gaz résultant de la combustion soit supérieur à 60 ou 70 centièmes du volume du mélange final (bombe calorimétrique).

§ 5. — Emploi du mélange tonnant dans les analyses gazeuses.

Lorsqu'on soumet à l'analyse par détonation un gaz combustible additionné d'oxygène, mais mêlé avec l'azote en dose trop faible pour être brûlé immédiatement, on a coutume d'ajouter au système un certain volume d'un *mélange* dit *tonnant,* formé dans les proportions exactes de la composition de l'eau : $H^2 + O$. Ce mélange tonnant peut être obtenu notamment, par l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acide phosphorique.

L'acide sulfurique ne convient pas pour le préparer; à cause de la formation électrolytique de l'acide persulfurique, qui altère les proportions du gaz de la pile. En tous cas, il est nécessaire de vérifier par la combustion eudiométrique d'un volume notable de ce gaz qu'il disparaît sans résidu. En raison de cette obligation, au lieu d'employer le gaz de la pile, il est préférable de préparer soi-même, suivant des proportions mesurées exactement, un mélange d'hydrogène avec son volume environ d'oxygène et d'en vérifier les proportions relatives par détonation. Ce mélange, ajouté au gaz analysé, détone toujours et il assure en outre la combustion totale de ce dernier.

Le mélange tonnant avec addition d'un faible excès d'oxygène est employé pour déterminer la combustion de traces de gaz combustibles (carbures d'hydrogène, oxyde de carbone, hydrogène libre, etc.), mélangés avec de l'azote : si l'air est la base du mélange, il est inutile d'ajouter un excès d'oxygène. On ne doit pas oublier que, pour rechercher des traces de gaz combustibles et spécialement d'oxyde de carbone, *il faut que la température du mélange explosif s'élève au-dessus d'une certaine limite,* et même en principe qu'elle soit le plus haut possible : autrement la combustion de ces traces risque de n'avoir pas lieu, ou tout au moins de demeurer incomplète.

CHAPITRE VIII.

ACTION DES RÉACTIFS GAZEUX SUR LES GAZ.

La plupart des gaz peuvent être employés comme réactifs à l'égard des autres gaz, en raison des réactions réciproques qu'ils sont susceptibles de provoquer. Nous nous bornerons à résumer à cet égard les réactions de l'azote, de l'hydrogène, du chlore; et celles des hydracides gazeux et celles de l'ammoniaque; puis nous parlerons des mélanges gazeux incompatibles.

§ 1. — Azote.

L'azote peut servir à caractériser la présence de l'oxygène, par la formation de la vapeur nitreuse sous l'influence des étincelles électriques. On observera la présence simultanée du carbone et de l'hydrogène par la formation analogue de l'acétylène, ou par celle de l'acide cyanhydrique. Mais ces réactions ne sont utilisées qu'accidentellement.

Le principal usage de l'azote dans l'analyse gazeuse consiste à créer une atmosphère de diffusion exempte d'oxygène, pour y laisser dégager les autres gaz que l'on désire doser directement : soit par des artifices divers, si la proportion relative en est considérable; soit par concentration, si cette proportion est minime (acide carbonique dissous dans l'eau, dans le vin, dans les carbures liquides, l'huile, le sang, l'urine, la sève, etc.).

On a décrit plus haut le générateur d'azote employé pour cet usage (*fig.* 4, p. 16).

On peut aussi avoir recours à l'azote émis par l'ébullition d'une dissolution d'azotite alcalin, mélangé de chlorhydrate ou de sulfate d'ammoniaque; cet azote offrant l'avantage de ne pas contenir d'argon, comme l'azote extrait de l'air atmosphérique.

L'azote ainsi employé n'est pas susceptible d'être séparé ensuite

des gaz qui y sont diffusés; ceux-ci doivent donc être dosés en sa présence.

§ 2. — Hydrogène.

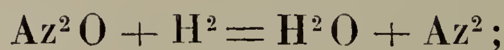
L'hydrogène est employé dans l'analyse gazeuse : soit directement, pour doser l'oxygène libre, ou combiné à l'azote (protoxyde); soit pour créer une atmosphère de diffusion.

Dosages. — Pour doser l'oxygène libre, pur, ou mêlé avec une proportion notable d'un gaz non combustible, tel que l'azote, on y ajoute de l'hydrogène, — un peu plus de 2 volumes pour 1 volume de gaz, — et l'on enflamme. Si la dose probable d'oxygène est moindre, on diminue proportionnellement l'hydrogène. Ce procédé est fort exact; mais il cesse d'être applicable sans modification, lorsque la dose d'oxygène dans un mélange est faible. La limite de combustibilité est même abaissée par la présence de certains gaz, tels que l'acide chlorhydrique et analogues.

Dans les cas où le mélange ne détone pas sous l'influence de l'étincelle électrique, on y ajoute du gaz tonnant, ou mieux un mélange d'oxygène et environ 3 fois son volume d'hydrogène, en proportions exactement vérifiées par une combustion préalable, ainsi qu'il a été dit plus haut (p. 162).

Les moindres traces d'oxygène entrent ainsi en combinaison. On pourrait d'ailleurs arriver au même résultat sur le mélange primitif, par l'action d'une série d'étincelles.

L'analyse eudiométrique du protoxyde d'azote et des mélanges non combustibles ou comburants qui le renferment s'exécute de même au moyen de l'hydrogène



$$Az^2O + H^2 = H^2O + Az^2;$$

sans autre difficulté que la formation de quelques millièmes d'acide azotique; inconvénient qui se présente surtout quand on opère avec une série d'étincelles.

Quant au bioxyde d'azote, son mélange avec l'hydrogène ne détone pas. On peut, à la rigueur, opérer la réaction au moyen d'une série d'étincelles; mais il se forme alors une certaine dose de vapeur nitreuse et d'acide azotique, avec attaque du mercure. Cependant, on obtient toujours une partie de l'azote libre par cette voie.

L'hydrogène décompose en général les gaz fluorés, sous l'influence d'une série prolongée d'étincelles, en formant du gaz fluorhydrique et en précipitant l'élément combiné au fluor; par exemple, le soufre,

le bore, le silicium, etc. Le gaz fluorhydrique ainsi formé est absorbé par le verre des éprouvettes, en produisant des fluosilicates.

On emploie l'hydrogène pur comme atmosphère de diffusion, lorsque l'on veut écarter toute réaction oxydante. Le procédé est courant dans la réduction des matières colorantes.

Au cours de l'analyse des plantes et produits végétaux, il arrive parfois que ces produits commenceraient à s'oxyder sous l'action de l'oxygène avec formation d'acide, dès la température de 100° et même à froid. C'est pourquoi, lorsque l'on se propose de doser exactement l'acide carbonique qui y est contenu, il importe d'opérer dans une atmosphère exempte d'oxygène, et il peut arriver que l'azote doive être dosé simultanément : tel est le cas, par exemple, de l'analyse des gaz contenus dans le vin. Dans cette condition, l'hydrogène offre cet avantage qu'après avoir extrait l'acide carbonique du mélange, on fait détoner l'hydrogène par l'oxygène, et l'on obtient l'azote comme résidu. On opère de même dans certains cas, où les gaz émis renferment des vapeurs hydrocarbonées.

Observons que, sous l'influence de l'effluve électrique, l'hydrogène entre en réaction avec les gaz carbonés.

Rappelons enfin, pour mémoire, que l'hydrogène se combine avec les carbures d'hydrogène gazeux et avec beaucoup d'autres corps : soit directement au rouge sombre, soit à froid sous l'influence du platine, du palladium, du nickel, du fer, réduits à basse température; toutes réactions susceptibles d'être utilisées, dans certaines conditions, pour l'analyse.

§ 3. — Chlore. — Analyses par cet élément.

Le chlore gazeux agit directement sur l'hydrogène et sur la plupart des gaz hydrogénés et des hydrures.

Son mélange avec l'*hydrogène,* à volumes égaux, détone par élévation de température, inflammation, étincelle, ou insolation. Si la dose relative de l'un des deux composants est faible, ou l'influence de la lumière diminuée, ces réactions sont ralenties.

Passons aux mélanges du chlore avec les *gaz hydrocarbonés.* L'acétylène détone aussitôt sous l'influence de la lumière. Les autres carbures mêlés de chlore s'enflamment au contact d'une allumette, avec dépôt de charbon ; tandis que le chlore s'unit à l'hydrogène, en formant du gaz chlorhydrique fumant à l'air et caractérisable par l'azotate d'argent. C'est une réaction qualitative, souvent employée pour reconnaître le chlore. Mais on ne doit pas oublier que la formation d'un

sel d'argent insoluble se produit aussi avec l'acide cyanhydrique et l'acétylène. Pour prévenir toute confusion, il convient de vérifier que le précipité résiste à l'action de l'acide azotique bouillant.

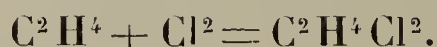
Dans les cas où l'on n'enflamme pas le mélange, le chlore réagit peu à peu sous l'influence de la lumière ordinaire, en se substituant à tout ou partie de l'hydrogène, avec formation d'acide chlorhydrique. Ainsi, avec le formène,



$$CH^4 + Cl^2 = CH^3Cl + HCl,$$
$$CH^4 + 4Cl^2 = CCl^4 + 4HCl.$$

En général, plusieurs produits de substitution se forment ainsi simultanément, par suite de réactions incomplètes.

Le chlore peut aussi se combiner simplement à un carbure, tel que l'éthylène, à volumes égaux,



$$C^2H^4 + Cl^2 = C^2H^4Cl^2.$$

Cette réaction avait été utilisée autrefois dans des essais de dosage de l'éthylène. Mais elle n'est pas quantitative.

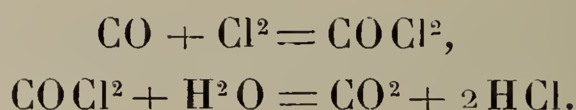
Le chlore gazeux s'unit également à l'*oxyde de carbone* et au *gaz sulfureux,* sous l'influence de la lumière.

Il décompose l'eau avec dégagement d'oxygène et il exerce des actions oxydantes en présence de l'eau et des oxydes. Il agit ainsi en s'emparant de l'hydrogène de l'eau, par exemple sur le gaz sulfureux humide



$$SO^2 + Cl^2 + 2H^2O + \text{eau} = SO^4H^2 \text{ étendu} + 2HCl \text{ dissous};$$

de même avec l'oxyde de carbone humide, avec formation intermédiaire d'oxychlorure



$$CO + Cl^2 = COCl^2,$$
$$COCl^2 + H^2O = CO^2 + 2HCl.$$

Le chlore réagit également, avec le concours de la chaleur, de l'étincelle, ou de la lumière vive, sur un *gaz carboné contenant à la fois de l'hydrogène et de l'oxygène,* tel que l'oxyde de méthyle $(CH^3)^2O$. Mais l'oxygène n'est pas mis en liberté, une fraction restant unie à l'hydrogène, et une autre fraction formant de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique. Ces réactions du chlore peuvent être employées pour mettre en évidence d'une façon expéditive la *présence de l'oxygène* dans un composé organique.

Le chlore attaque immédiatement et souvent avec flamme et explosion la plupart des *gaz hydrogénés dérivés des métalloïdes,* en s'unis-

sant avec leurs deux éléments. Tel est le cas de l'hydrogène sulfuré, des hydrogènes sélénié, telluré, phosphoré, arsénié. Les acides bromhydrique et iodhydrique sont vivement décomposés par le chlore.

Si la proportion de chlore est insuffisante, une portion plus ou moins considérable de l'élément combiné à l'hydrogène se sépare à l'état de liberté.

On pourrait dès lors fonder toute une méthode analytique des gaz, fort expéditive, sur l'emploi du chlore. Mais ce qui la rend peu pratique, c'est que l'on ne peut pas opérer sur le mercure. Il faut donc agir : soit sur l'eau, pour les gaz peu solubles dans ce menstrue; soit par voie de déplacement (ou d'aspiration). Je n'insiste pas autrement sur cette méthode.

§ 4. — Hydracides gazeux.

Les hydracides gazeux sont susceptibles d'exercer un certain nombre de réactions spécifiques dans l'analyse des gaz. On parlera seulement ici des hydracides formés par les éléments halogènes.

L'acide chlorhydrique s'unit directement avec le gaz ammoniac (et la méthylamine) et il en accuse la moindre trace dans les gaz, en formant des fumées blanches.

Il accuse presque avec la même sensibilité la présence de la vapeur d'eau. Mais il est préférable de rechercher celle-ci avec le fluorure de bore (lequel s'unit aussi au gaz ammoniacal).

Les gaz bromhydrique et iodhydrique donnent les mêmes réactions : mais il convient de ne pas oublier que le dernier ne peut être employé sur la cuve à mercure.

Les gaz iodhydrique et bromhydrique, le premier surtout, se combinent aisément, à volumes égaux, avec l'hydrogène phosphoré PH^3, en formant des composés cristallisés, tels que $PH^3.HI$, comparables au chlorhydrate d'ammoniaque.

Les trois hydracides se combinent à froid, et surtout à chaud et plus rapidement, avec les carbures éthyléniques et acétyléniques. Mais l'action est très lente entre l'acide chlorhydrique et le premier groupe des carbures; plus prompte avec le second groupe. Elle est encore plus rapide avec le gaz iodhydrique et mieux surtout avec sa solution aqueuse saturée à froid, laquelle en contient une masse plus grande sous le même volume. Une semblable solution d'acide iodhydrique se combine très vite avec le propylène, l'acétylène, l'allylène, etc., en formant les éthers iodhydriques correspondants. Toutes ces réactions peuvent être utilisées dans certaines analyses.

§ 5. — Réactions diverses des gaz.

Pour compléter l'énumération des interactions gazeuses, signalons : l'union directe de l'hydrogène sulfuré et du gaz ammoniac;

La réaction entre l'hydrogène sulfuré et le gaz sulfureux, qui se décomposent réciproquement en présence de l'eau;

La réaction entre l'acide carbonique et le gaz ammoniac sec, qui forment un carbamate solide, etc.

§ 6. — Gaz incompatibles.

Un certain nombre de gaz ne peuvent coexister dans un mélange gazeux, indépendamment de ceux qui entrent en combinaison directe et intégrale; leur connaissance est utile dans les analyses. En voici le Tableau.

L'oxygène est incompatible avec PH^3, SiH^4, C^2HCl, C^2HBr, tous gaz spontanément inflammables à l'état pur, ou par diminution de pression, ou bien encore par la présence d'une trace de matière étrangère.

De même avec AzO, changé en vapeur nitreuse, sans inflammation proprement dite.

L'oxygène est incompatible en présence de l'eau avec H^2Se, H^2Te qui sont altérés immédiatement avec précipitation de Se et de Te; il est aussi incompatible avec HI, H^2S, altérés plus lentement;

L'*hydrogène* est incompatible avec F directement, avec Cl, ClO, Cl^2O^3, ClO^2 sous l'influence de la lumière;

Le *chlore* est incompatible avec H et tous les corps hydrogénés, sous l'influence de la lumière, sauf HCl; de même avec CO, quoiqu'il puisse coexister pendant un temps assez court;

La *vapeur de brome* exerce des actions analogues à celles du chlore sur les gaz hydrogénés;

L'*acide chlorhydrique* est incompatible avec Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, AzH^3, CH^5Az, tous les gaz alcalins;

L'*acide bromhydrique* est incompatible avec F, Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, AzH^3, PH^3, CH^5Az, etc;

L'*acide iodhydrique* est incompatible avec les mêmes gaz que le précédent et plus lentement avec les carbures éthyléniques C^nH^{2n} et acétyléniques C^nH^{2n-2};

Les *hydrogènes sulfuré, sélénié, telluré* sont incompatibles avec F, Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, Cy^2, AzH^3, CH^5Az, SO^2 humide;

L'*hydrogène phosphoré*, avec O, F, Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, HBr, HI;

L'*ammoniaque*, avec F, Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, avec SO^2; avec les hydracides, chlorures et fluorures acides;

L'*hydrogène silicé*, avec Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2 et même O, sous de légères influences;

Les *composés oxygénés du chlore*, avec H et les composés hydrogénés;

L'*oxyde de carbone*, avec Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2;

Le *cyanogène*, avec Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, HI, H^2S, H^2Se, AzH^3, CH^5Az;

Le *bioxyde d'azote*, avec O, F, Cl et ses oxydes;

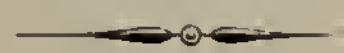
L'*acide carbonique*, avec AzH^3 et les gaz alcalins;

L'*acide sulfureux*, avec PH^3, AzH^3, CH^5Az, Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, H^2S liquide, H^2Se, H^2Te;

L'*oxysulfure de carbone*, CO, l'*acide sulfureux*, SO^2, le *fluorure de bore* BF^3, le *fluorure de silicium* SiF^4, le *chlorure de bore* BCl^3 sont incompatibles avec AzH^3, CH^5Az et la vapeur d'eau;

Les *gaz hydrocarburés* sont incompatibles avec F, Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, directement ou avec le concours de la lumière.

Les *ammoniaques composées* sont incompatibles avec les gaz acides, F, Cl, etc.



CHAPITRE IX.

ACTION DU BROME SUR LES GAZ.

Le brome attaque en général les hydrures des divers métalloïdes et métaux à la façon du chlore, ce qui dispense d'entrer dans plus de détails.

Son emploi est particulièrement usité dans l'analyse pour l'étude des carbures d'hydrogène incomplets non saturés, tels que l'éthylène, le propylène, l'acétylène et même la benzine et ses homologues. Voici comment on le met en œuvre.

Le brome attaquant le mercure, il est nécessaire de l'employer sur l'eau. Si l'on prend quelques précautions, les inexactitudes résultant de la présence de l'air dissous dans l'eau, qui peut se mélanger au gaz, sont à peu près complètement évitées, et ce mode d'analyse est à peine moins exact que les mesures faites sur le mercure, dans les conditions ordinaires.

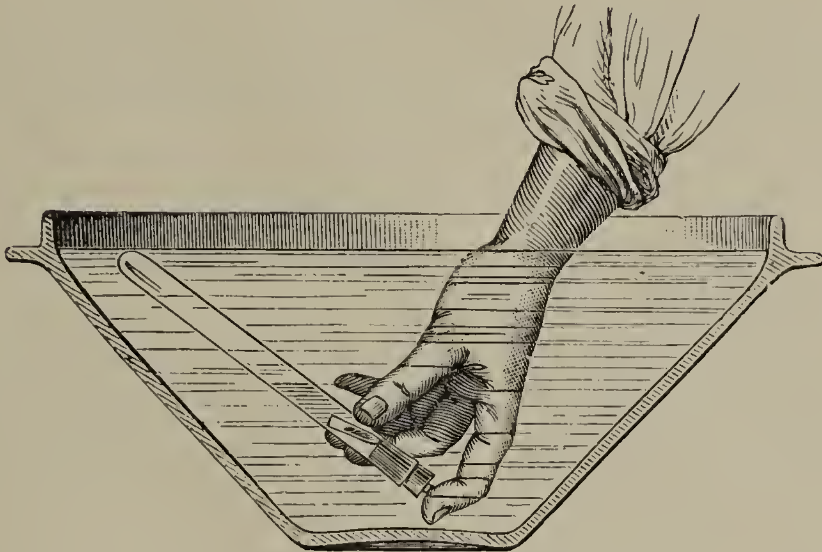
Le gaz, ou le mélange gazeux à traiter par le brome, est introduit dans un tube gradué sur le mercure. Ce gaz est généralement un résidu d'analyse, sur lequel on a fait agir déjà divers réactifs, tels que la potasse, le chlorure cuivreux, acide et ammoniacal, l'acide sulfurique, etc.; il ne contient plus, dès lors, de gaz notamment absorbables par l'eau. On transporte ce tube du mercure sur l'eau, en le bouchant avec le doigt et en plongeant le doigt dans un verre plein d'eau. Le mercure tombe au fond du verre lorsqu'on ôte le doigt, et il se trouve remplacé dans le tube par de l'eau. Le verre et le tube sont ensuite immergés dans une cuve à eau, ou plus simplement dans une grande terrine (*fig.* 67).

Après avoir maintenu quelque temps le tube sous l'eau, afin de lui en faire prendre la température, on fait la lecture du volume.

Pour pouvoir manier le brome sans difficulté, on a placé d'avance, au fond de la terrine et sous l'eau, un petit verre à pied contenant un

peu de brome. On en verse une quantité convenable (quelques gouttes suffisent en général), dans un petit tube bouché *t*, d'une capacité de $0^{cm^3},5$ ou 1^{cm^3}. Cette manipulation se fait entièrement sous l'eau; de telle sorte qu'on évite les vapeurs désagréables du brome, ce liquide

Fig. 67.

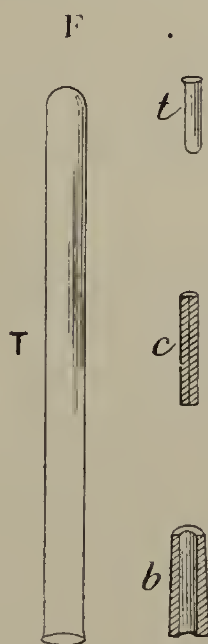


étant beaucoup plus dense que l'eau et ne s'y dissolvant que peu et lentement.

Le petit tube *t*, entièrement ou partiellement plein de brome, est alors introduit dans le tube gradué T, qu'on ferme avec un bouchon de liège *b*.

Ce bouchon doit être percé d'un trou, dans lequel passe un bout de

F[illegible].



tube capillaire *c* (*fig.* 68). On agite le tube gradué, en fermant l'orifice de ce tube capillaire *c* avec le doigt : les vapeurs de brome se répandent dans l'atmosphère gazeuse du tube T et y produisent l'action voulue. Si l'absorption est rapide et considérable, il faut laisser

à mesure rentrer l'eau par le petit tube capillaire, de manière à éviter qu'il se produise un vide dans le tube gradué; car, en ce cas, les gaz de l'eau se dégageraient en proportion plus ou moins grande, et fausseraient les résultats de l'analyse.

L'absorption est terminée très rapidement pour l'éthylène et ses homologues.

L'acétylène, au contraire, reste souvent quelque temps au contact avec le brome sans réagir, puis la combinaison a lieu tout à coup.

La vapeur de benzine est aussi absorbée, mais lentement.

Cela fait, on retire le bouchon du tube gradué, en plaçant son extrémité au-dessus d'un petit verre à pied dans lequel retombe le petit tube et l'excès de brome liquide.

Puis on fait passer dans le tube gradué un fragment de potasse solide, et l'on agite quelques instants, en bouchant avec le doigt, de façon à absorber la vapeur de brome en excès, laquelle augmentait notablement la tension réelle du résidu gazeux; enfin, on fait la lecture du volume.

Si la dose de gaz absorbable est très faible, il faut éviter que le tube gradué T soit trop rempli de gaz au début; car l'augmentation de volume produite par la grande tension de vapeur du réactif pourrait déterminer la sortie d'un peu de gaz, lorsqu'on vient à retirer le bouchon.

Le tube T est ensuite reporté sur le mercure : on extrait l'eau qu'il contient en la déplaçant d'abord avec un gros tube de verre, puis en transvasant (p. 75, au bas).

On continue l'analyse suivant la marche ordinaire (recherche des carbures forméniques, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, de l'azote).

Dans certains cas, il est utile de vérifier si le gaz absorbé est de l'éthylène ou du propylène, ou analogues.

On peut le faire en comparant l'analyse eudiométrique par combustion du mélange gazeux avant et après absorption. Mais il est plus certain de recueillir les bromures de ces carbures, après absorption, et d'en régénérer les carbures, ainsi qu'il va être dit.

En opérant avec précaution, on peut opérer sur les bromures de l'absorption de 10^{cm^3} à 15^{cm^3} de gaz étudié; quoiqu'il soit préférable d'opérer sur des volumes plus considérables. A cet effet, après avoir absorbé par le brome un certain volume de carbures, soit dans une opération unique, soit en remplissant successivement le tube gradué à plusieurs reprises avec le mélange, on récolte dans un petit verre conique, sous l'eau pure, le mélange de bromure et de brome con-

tenu dans le tube T à gaz (et dans le petit tube additionnel *t*). On détruit dans ce mélange l'excès de brome, en ajoutant une *solution aqueuse d'acide sulfureux :* ce qui laisse au fond du verre une gouttelette, constituée par les bromures hydrocarburés.

La *potasse ne doit pas être employée* à cet effet; parce qu'elle est susceptible de produire du bromoforme et du bromure de carbone avec divers composés organiques volatils, contenus dans les mélanges primitifs. On doit aussi vérifier que le brome employé ne contienne aucune trace de ces composés, qui le souillent parfois dans le commerce.

La gouttelette incolore des bromures hydrocarbonés, ainsi obtenue et réunie au fond du petit verre conique, est reprise à l'aide d'un tube à pointe capillaire, que l'on plonge dans l'eau, en tenant bouché avec le doigt son orifice supérieur tout rempli d'air. En soulevant le doigt le bromure y remonte et l'on en transporte aussitôt le contenu, c'est-à-dire le bromure liquide, dans un tube de verre vert, épais et solide, pourvu d'un étranglement surmonté d'un entonnoir. On y laisse couler la gouttelette par cet étranglement, en évitant autant que possible l'écoulement consécutif de l'eau qui la surmonte. Une trace de celle-ci a d'ailleurs peu d'inconvénients.

On prend soin de placer à l'avance, dans le tube de verre vert, avant de l'étrangler, quelques grammes d'iodure de potassium cristallisé, de la tournure de cuivre et un peu d'eau.

Après introduction du bromure hydrocarburé, on ajuste ce tube sur une trompe, on y fait le vide et l'on ferme l'étranglement à la lampe.

Il ne reste plus qu'à placer le tube dans un tube de fer à tête vissée et à le chauffer vers 200°-250°, *au bain d'huile,* pendant quelques heures.

Dans ces conditions, l'éthylène, le propylène et les carbures analogues combinés au brome, sont régénérés.

On reprend le tube, on en casse la pointe, en la choquant doucement contre la paroi supérieure d'une éprouvette placée sur la cuve à mercure. On recueille le gaz et l'on procède à son analyse par les dissolvants et par l'eudiomètre. On peut au besoin en changer une partie dans l'alcool correspondant au carbure, ou dans quelqu'un de ses éthers (¹).

(¹) Voir mon Ouvrage sur *Les Carbures d'hydrogène,* t. III, p. 28; t. II, p. 203; t. I, p. 245 à 260.

CHAPITRE X.

ACTION DES ACIDES SUR LES GAZ.

§ 1. — Acides gazeux.

Divers acides interviennent dans l'analyse des gaz. Tels sont les *acides gazeux*, et notamment les hydracides des éléments halogènes, étudiés dans le Chapitre précédent.

§ 2. — Acides solides.

Tels sont encore les *acides solides* :

L'*acide phosphorique anhydre* P^2O^5 est employé pour dessécher complètement les gaz. Il absorbe aussi le gaz ammoniac. L'action de l'acide phosphorique peut être exercée sur un courant gazeux, l'acide phosphorique étant placé dans un tube en U, à l'état pur ou disséminé sur de l'amiante. Dans ces conditions, l'action dessiccatrice n'étant pas immédiate; elle exige l'intervention d'une colonne d'une certaine longueur. Le courant doit être lent. Enfin, si l'on veut recueillir un gaz pur, il faut en perdre une certaine quantité au début, de façon à chasser l'air interposé.

L'acide phosphorique anhydre peut aussi être mis en œuvre pour dessécher un gaz contenu dans une éprouvette sur le mercure. Mais alors il y introduit fatalement un peu d'air interposé; même quand on l'emploie sous forme de boules comprimées dans un moule.

Dans tous les cas, il convient d'opérer avec un acide bien exempt de composés inférieurs du phosphore et de phosphore libre; ces corps étant susceptibles, d'une part, d'absorber l'oxygène et, de l'autre, d'introduire des vapeurs phosphorées dans le gaz examiné.

L'*acide sulfurique anhydre*, SO^3, est aussi employé, surtout pour absorber l'éthylène et les carbures non saturés, la vapeur de benzine, etc. Mais il ne peut être mis en contact : ni avec le mercure,

qu'il attaque en dégageant de l'acide sulfureux; ni avec des bouchons de liège ou de caoutchouc. Il oxyde aussi plusieurs gaz hydrogénés.

En outre, il possède une tension de vapeur considérable, de près d'un quart d'atmosphère à la température ordinaire, et il souille ainsi les gaz dans lesquels on l'introduit.

On préfère, en général, employer cet anhydride à l'état dissous dans l'acide sulfurique ordinaire SO^4H^2, c'est-à-dire l'*acide* dit *fumant*. Sa manipulation est plus facile; mais il offre également l'inconvénient d'attaquer le mercure, d'oxyder les gaz hydrogénés, avec formation d'acide sulfureux, et de posséder une certaine tension de vapeur, diminuée toutefois par son état de dissolution.

L'acide sulfurique fumant absorbe presque immédiatement l'éthylène et les carbures analogues.

En l'étendant d'eau ensuite, et saturant par le carbonate de baryte, on obtient avec l'éthylène de l'iséthionate, isomère avec l'éthylsulfate, mais qui ne régénère ni alcools ni éthers. De là avait résulté autrefois quelque confusion dans l'histoire de la Science, à une époque où l'on soupçonnait à peine l'existence de plusieurs composés formés dans la réaction de l'acide sulfurique sur l'éthylène.

§ 3. — Acides liquides. — Acide sulfurique.

C'est la forme la plus généralement employée dans les analyses gazeuses, les acides étant purs ou dissous. Dans tous les cas, ils absorbent l'ammoniaque et les gaz alcalins; les acides étendus exercent en outre sur les gaz très solubles les mêmes actions dissolvantes que l'eau.

L'acide liquide le plus usité est l'acide sulfurique, dit *monohydraté* SO^4H^2, ou plus exactement l'acide concentré au maximum par ébullition, lequel renferme 2 à 3 centièmes d'eau en excès. On doit le préparer expressément, l'acide du commerce étant d'ordinaire un peu plus hydraté. A cet effet, on fait bouillir ce dernier pendant 10 minutes dans une capsule de porcelaine, que l'on enlève toute chaude sur un triangle de fer, et qu'on laisse refroidir sous une grande cloche, ajustée à frottement sur un plateau de verre, ou sur un carreau de faïence. Après refroidissement, on verse l'acide dans des flacons bouchés à l'émeri, où on le conserve. Chaque fois qu'on les ouvre, il faut, au préalable, en essuyer avec soin le col et l'orifice; afin d'enlever une petite quantité d'acide ayant attiré l'humidité atmosphérique.

Si l'on voulait se servir expressément de l'acide absolument pur SO^4H^2, il serait facile de préparer ce dernier par cristallisation, au

moyen de l'acide bouilli, pourvu que l'on disposât de quelques cristaux préparés à l'avance pour déterminer la cristallisation de la masse.

L'acide sulfurique concentré est un agent dessiccateur, qui n'absorbe pas O, Az, H, Cl, Az^2O, CO^2, CO, AzO, CH^4; tandis qu'il absorbe la vapeur d'eau contenue dans les gaz qu'il n'altère pas. Il oxyde les hydrogènes sulfurés et la plupart des hydrures de métalloïdes (iode, brome, sélénium, tellure, arsenic, phosphore, silicium), avec dégagement d'acide sulfureux.

Il est surtout employé dans l'analyse des carbures d'hydrogène : son action est presque nulle sur les carbures saturés, tels que les forméniques, C^nH^{2n+2}; tandis qu'il absorbe immédiatement les carbures C^nH^{2n}, à partir de $n = 3$ (propylène, butylène, vapeur d'amylène, etc.); et les carbures C^nH^{2n-2}, à partir de $n = 3$ (allylène, crotonylène, etc.); de même le triacétylène C^4H^4.

Pour le mettre en œuvre, l'acide est introduit sur le mercure, soit avec une pipette courbe, soit avec un petit tube fermé par un bout.

Observons que l'éthylène et l'acétylène purs ne sont pas absorbés immédiatement; mais ils le sont avec le concours d'une agitation extrêmement prolongée. A cet effet, on remplit presque entièrement avec le gaz (exactement mesuré) un petit flacon, bouché à l'émeri, de 20^{cm^3} à 25^{cm^3} et renversé sur la cuve à mercure.

Puis on y fait passer, à l'aide d'une pipette, ou d'un petit tube fermé par un bout, 1^{cm^3} ou 2^{cm^3} d'acide sulfurique pur. On bouche le flacon en y laissant un peu de mercure. Puis on agite vivement ce flacon, tenu à la main, en maintenant solidement le bouchon avec l'index.

Au bout de 5 minutes d'agitation, on plonge le flacon sous le mercure, le col en bas, et l'on soulève légèrement le bouchon : une absorption se produit. On répète les mêmes manœuvres à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption : ce qui exige près d'une demi-heure et quelques milliers de secousses.

Avec l'éthylène, on produit ainsi de l'acide éthylsulfurique mêlé d'acide iséthionique; le premier étant seul susceptible de régénérer l'alcool et ses éthers.

Avec l'acétylène, on obtient des acides conjugués, susceptibles de reproduire par dilution un mélange d'alcool vinylique (acétylique) et d'aldéhyde ordinaire, avec les produits de leur polymérisation.

En définitive, à l'aide de l'acide sulfurique monohydraté, on sépare les carbures d'hydrogène en trois groupes :

Carbures non absorbables même lentement (tels que les carbures forméniques);

Carbures absorbables immédiatement (propylène, triméthylène, etc.);

Carbures absorbables lentement.

A cette dernière catégorie appartiennent la vapeur de la benzine et celles de ses homologues, toutes absorbables un peu plus facilement que l'éthylène; et probablement un certain nombre de carbures cycliques. Leur absorption produit des acides conjugués, non décomposables par l'eau.

L'oxyde de méthyle, l'éther, les vapeurs d'alcool, d'aldéhyde, d'acétone, etc., sont absorbés en grande partie et immédiatement par l'acide sulfurique bouilli. L'oxyde de méthyle est régénérable par dilution, au moins dans les premiers moments.

L'acide sulfurique absorbe également le gaz hypoazotique.

Il attaque et décompose plus ou moins vite le chlorure de méthyle, l'éther éthylchlorhydrique, les vapeurs organiques sulfurées, etc.

Rappelons que l'acide sulfurique, broyé avec du sulfate ferreux cristallisé, constitue une pâte colorable en rose par le bioxyde d'azote et les acides azoteux et azotique : ce réactif est d'une extrême sensibilité.

§ 4. — Acide azotique.

L'acide azotique concentré oxyde la plupart des hydrures gazeux, en changeant l'hydrogène en eau et en séparant l'élément combiné à l'hydrogène : sous forme libre, chlore, brome, ou sous forme oxydée. Il oxyde aussi l'acide sulfureux. Il ne doit pas être employé sur le mercure qu'il attaque violemment. Son action sur les gaz hydrocarbonés n'est pas immédiate à froid, ni pour les carbures forméniques, ni pour l'éthylène, ni même pour l'acétylène; mais elle se développe plus ou moins rapidement.

Dans tous les cas, sous l'influence du temps et de la chaleur, l'action de l'acide azotique est surtout spécifique avec la vapeur de benzine : l'acide concentré la dissout immédiatement, en la changeant en nitrobenzine. On reconnaît ainsi la moindre trace de benzine, d'abord par l'odeur de la nitrobenzine, développée en ajoutant de l'eau à l'acide. On a des preuves plus décisives, en transformant la nitrobenzine successivement en aniline, par l'action réductrice du fer et de l'acide acétique; puis en couleur violette, au moyen du chlorure de chaux. Ces réactions sont si sensibles qu'elles peuvent être exécutées par la transformation d'un seul centimètre cube d'acétylène; le gaz devant être changé d'abord en benzine par polymérisation, en chauffant le mélange gazeux qui le contient, dans une cloche courbe, sur le mercure, vers le rouge sombre, pendant un quart d'heure.

Cela fait, on soulève au dehors la cloche courbe, de façon à laisser retomber le mercure que l'air remplace et l'on introduit aussitôt dans la cloche courbe, sans laisser perdre de gaz ou vapeur, quelques gouttes d'acide azotique fumant, que l'on promène intérieurement, de façon à mouiller tout le tube. La benzine est ainsi absorbée et transformée. Après quelques minutes, on ajoute 10^{cm^3} d'eau : ce qui sépare la nitrobenzine sous forme de gouttelettes, ou tout au moins de louche. On en perçoit l'odeur, puis on introduit dans le tube 3^{cm^3} ou 4^{cm^3} d'éther ordinaire, et l'on agite : l'éther surnageant recueille et dissout la nitrobenzine. On le décante avec un tube effilé, par aspiration, et l'on filtre la solution éthérée sur un très petit filtre, de façon à en séparer l'eau. On répète deux ou trois fois ces traitements, en jetant à mesure tout le liquide éthéré sur le filtre.

La solution éthérée ainsi filtrée est réintroduite, à l'aide d'un autre tube effilé, dans une petite cornue tubulée, que l'on bouche, et dont on chasse l'éther, en la plongeant un instant dans un bain d'eau en ébullition. La nitrobenzine reste dans la cornue. On y verse alors quelques centimètres cubes d'une solution d'acide acétique au dixième et un peu de limaille de fer, et l'on distille doucement : la nitrobenzine est changée en aniline, qui passe avec l'eau de distillation.

On neutralise celle-ci, avec une petite quantité de chaux éteinte; on filtre au besoin. Puis l'on ajoute à la liqueur finale quelques gouttes d'une solution de chlorure de chaux, de bonne qualité et dissous d'une façon extemporanée, de façon à ne pas renfermer de chlorite. Il se développe aussitôt une belle couleur bleu violacé, caractéristique.

L'emploi de l'acide azotique fumant peut servir ainsi à reconnaître les moindres traces de benzine dans un gaz pyrogéné. Je l'ai constatée notamment en forte proportion dans le gaz d'éclairage préparé avec la houille, tel qu'on l'obtenait il y a une trentaine d'années : ce qui lui communiquait une partie de son pouvoir éclairant. Mais, à la suite de mes études, l'industrie en a profité, en prenant soin de séparer cette première substance à l'aide de mélanges réfrigérants : on ne l'y retrouve plus guère aujourd'hui, du moins en quantités notables.

La présence de la benzine dans les mélanges pyrogénés s'explique aisément; attendu que ce corps se rencontre en abondance parmi les produits de condensation, et que la tension de sa vapeur est assez considérable (60^{mm} à 15°, c'est-à-dire $\frac{9}{100}$ environ du volume de l'air qui en serait saturé). Elle dérive en grande partie d'une formation primordiale d'acétylène, à l'origine des réactions pyrogénées dévelop-

pées au rouge entre les gaz qui résultent de la distillation de la houille. Mais ce sont là des réactions qualitatives de la benzine.

Pour doser la vapeur de benzine dans le gaz de l'éclairage, on peut la transformer en nitrobenzine, en faisant barboter dans de l'acide nitrique fumant un volume connu et assez grand de gaz, 50^{l} à 400^{l} par exemple; on précipite par l'eau et l'on pèse la nitrobenzine. Les nombres ainsi trouvés sont un peu trop faibles, en raison de la difficulté de condenser exactement les vapeurs qui s'échappent du liquide.

Voici un procédé plus prompt, mais beaucoup plus délicat, lequel n'exige qu'un faible volume de gaz. Ce procédé consiste à doser la benzine sous forme de vapeur, dans les mélanges gazeux qui la renferment, associée à un carbure d'hydrogène du gaz d'éclairage sans renfermer d'autre vapeur. On opère au moyen de l'acide nitrique fumant, sur une cuve à eau, avec certaines précautions particulières (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. X, p. 71).

On prend un flacon bouché à l'émeri de 15^{cm^3} à 20^{cm^3}, à large ouverture; on en jauge d'abord le volume, en le remplissant d'eau dans la cuve, et en déplaçant cette eau par de l'air. A cette fin, le flacon étant plein d'air, on y introduit un petit tube bouché à un bout, d'une capacité de 1^{cm^3} environ et rempli d'eau; on ajuste alors le bouchon dans le col du flacon, en tenant celui-ci bien vertical. Le flacon se trouve ainsi rempli d'air, dans les conditions mêmes où il se trouvera tout à l'heure pour le dosage. On retire le bouchon et l'on transvase l'air dans un tube gradué. En répétant plusieurs fois cette opération et en prenant la moyenne — les résultats des jaugeages partiels devant concorder à $\frac{1}{10}$ de centimètre cube près, — on obtient le volume du gaz que peut renfermer le flacon bouché, à parois mouillées, avec son petit tube intérieur plein d'eau, et à la température de l'eau de la cuve.

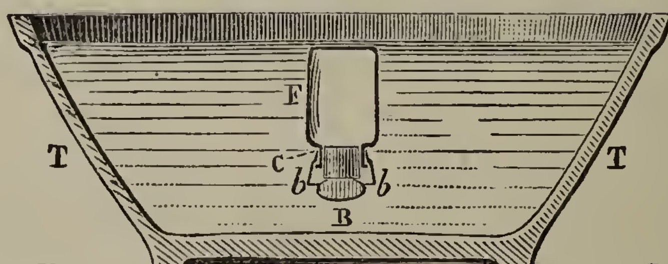
On remplit alors *complètement* le flacon tout humide avec du gaz d'éclairage, sur la cuve à eau; puis on verse avec un tube effilé de l'acide nitrique fumant, blanc, exempt d'acide azoteux dans le petit tube bouché, de manière à le remplir en entier; on l'introduit rapidement sous l'eau, son bout ouvert en haut, dans le petit flacon, disposé dans la cuve le col renversé, et l'on bouche ce dernier. L'hydratation de l'acide azotique n'a lieu ainsi que dans une mesure limitée, aux dépens de l'eau qui humecte les parois, et l'acide conserve encore une concentration suffisante pour absorber la benzine, sans agir sensiblement sur les autres carbures (tels que formène, éthylène, acétylène), pendant le court intervalle de temps que dure l'opération.

Pour connaître le volume du gaz restant après absorption de la

vapeur de benzine, il est nécessaire de retirer le bouchon rapidement, le flacon étant toujours tenu le col renversé sous l'eau. On doit se tenir en garde contre l'augmentation de volume, due à la tension de vapeur de l'acide fumant, laquelle est parfois plus considérable que la diminution due à l'absorption de la vapeur de benzine. Aussi est-il à craindre, au moment de l'ouverture, de laisser échapper quelques bulles, qui passent entre le col du flacon et le bouchon, si l'on ne retire pas ce dernier avec une dextérité suffisante. Pour éviter ce petit accident, il est bon d'entourer le col du flacon d'une courte bague coupée dans un gros tube de caoutchouc (*fig.* 69). Les bulles qui pourraient s'échapper se trouvent alors retenues dans cette sorte d'entonnoir, formé par la bague de caoutchouc. Avec de légères secousses, on les fait aisément rentrer dans le flacon.

On introduit alors un fragment de potasse pour absorber les vapeurs nitriques, et l'on transvase enfin le résidu gazeux dans un tube gradué

Fig. 69.



Acide azotique et benzine.

TT terrine servant de cuve à eau.
F flacon.
B son bouchon.
bb bague de caoutchouc.

où on le mesure. La diminution de volume représente la vapeur de benzine (et de toluène); ce sont là les seuls corps notablement absorbés dans ces conditions. Le formène, l'éthylène et l'acétylène résistent à l'action de courte durée de l'acide nitrique, accomplie avec dilution partielle, *dans les conditions qui viennent d'être décrites;* je m'en suis assuré, par des dosages exacts de ces carbures, également avant et après l'expérience.

Comme contrôle, on exécute deux analyses eudiométriques, réalisées sur le mélange gazeux avant et après la réaction de l'acide azotique. Leur différence répond, comme je l'ai vérifié, à la composition de la vapeur de benzine [1].

---

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XII, p. 296.

§ 5. — Acide acétique.

L'acide acétique pur (cristallisable) peut être employé comme dissolvant notable des carbures d'hydrogène, éthylène, propylène, etc., et surtout de l'éther méthylique. Il régénère ces gaz par ébullition, ou bien par neutralisation à l'aide de la potasse.

CHAPITRE XI.

ACTION DES ALCALIS SUR LES GAZ.

Les alcalis peuvent être employés dans l'analyse des gaz sous trois formes :

1° *État gazeux.*

L'ammoniaque et les amines hydrocarbonées réagissent sur les gaz acides en formant des sels cristallisés : ce qui a été dit plus haut; et elles agissent aussi sur les chlorures acides, en formant des amides (oxychlorure de carbone) et des acides amidés.

2° *État solide.*

La chaux et la baryte anhydres éliminent rapidement les hydracides gazeux et corps analogues. Elles sont aussi employées comme agents dessiccateurs. Mais ces alcalis sont peu usités sous cette forme dans l'analyse des gaz, parce que ce sont des corps poreux, contenant de l'air qui souille les produits consécutifs;

L'hydrate de potasse solide, KOH, préparé par fusion est un agent dessiccateur et absorbant des gaz acides. Il sert surtout (après humectation) à l'absorption de l'acide carbonique.

La potasse absorbe aussi les gaz suivants : chlore et composés oxygénés du chlore, vapeur de brome, acide hypoazotique, acide sulfureux, oxychlorure de carbone, chlorure de cyanogène, acide chlorhydrique, acide bromhydrique, acide iodhydrique, fluorure de bore, fluorure de silicium, hydrogène sulfuré, hydrogène telluré, cyanogène et vapeurs d'acide cyanhydrique, oxysulfure de carbone (absorption très lente), etc.

On emploie la potasse solide sous forme de pastilles ou de cylindres, coulés dans des moules et que l'on débite au besoin en petits fragments.

S'il s'agit d'absorber des gaz acides, on trempe la potasse un instant

dans l'eau, avant de l'introduire dans l'éprouvette sur le mercure, opération qui a pour effet de revêtir le fragment d'une couche de solution saturée, dense et visqueuse, très apte à absorber les gaz rapidement, sans introduire de bulles d'air dans les éprouvettes. On emploie aussi les solutions très concentrées et sirupeuses de potasse, lesquelles offrent cet avantage de ne tenir en dissolution que des traces d'air négligeables et de n'émettre de vapeur d'eau qu'en vertu d'une tension de vapeur également négligeable. C'est là une circonstance essentielle à connaître, dans les mesures eudiométriques, au cours desquelles on a coutume de tenir compte de la tension normale de la vapeur d'eau, au lieu de la tension beaucoup plus faible et mal connue des solutions de potasse.

Il convient de ne pas oublier que les solutions étendues de potasse absorbent également les gaz très solubles dans l'eau : gaz ammoniac, oxyde de méthyle, etc.

Dans l'analyse des gaz, on se sert parfois de la *chaux sodée,* matière solide, qui peut produire une dessiccation et une absorption de l'acide carbonique beaucoup plus efficace que la potasse solide et la chaux anhydre. Mais il faut alors se tenir en garde contre l'air retenu, en vertu de la porosité, dans la chaux sodée.

3° *Etat dissous.*

La potasse est souvent employée sous cette forme. Elle dissout alors aisément tous les gaz et chlorures acides. Elle détruit l'hydrogène silicé, en produisant 4 fois son volume d'hydrogène.

L'eau de *chaux* et l'eau de *baryte* absorbent également les gaz acides. L'eau de chaux est même un réactif très sensible de l'acide carbonique et aussi de la formation du carbonate de chaux insoluble. N'oublions pas que ce carbonate se dissout dans un excès d'acide carbonique, excès qu'il convient d'éviter.



CHAPITRE XII.

CORPS OXYDABLES.

Tous les composés capables de s'unir à l'oxygène à froid peuvent être employés pour absorber ce gaz et pour le doser, c'est-à-dire pour jouer le rôle de réducteurs: mais on n'emploie guère dans l'analyse que les agents suivants :

1° *Le phosphore.* Son emploi a été décrit plus haut (p. 155);

2° *Le cuivre métallique,* à la température rouge (p. 156 et 188); ou bien à froid, avec le concours d'un acide étendu;

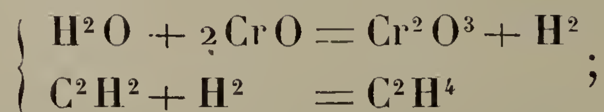
3° *Les sulfures alcalins* (p. 155);

4° *Le chlorure cuivreux ammoniacal,* étudié plus loin (p. 193);

5° *Le sulfate de protoxyde de chrome dissous,* composé qui absorbe les dernières traces d'oxygène dans un gaz. On le prépare pour les analyses gazeuses en réduisant par le zinc en grenailles une dissolution d'alun de chrome, jusqu'à décoloration. La liqueur obtenue doit être transvasée par des manœuvres de refoulement, exécutées au moyen de l'azote, à la surface de la masse liquide remontée dans un siphon, destiné à la faire passer au sein d'éprouvettes, ou de petits flacons renversés sur le mercure.

N'oublions pas que ce réactif continue parfois à dégager un peu d'hydrogène.

En y ajoutant un mélange convenable d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque, de façon à empêcher toute précipitation d'oxyde chromeux, on obtient une liqueur qui absorbe l'acétylène, avec formation temporaire d'un composé spécial, suivie d'un dégagement spontané d'éthylène. Ce phénomène résulte de la fixation sur l'acétylène de l'hydrogène, résultant de la décomposition de l'eau par l'oxyde chromeux :



$$\left\{ \begin{array}{ll} H^2O + 2CrO & = Cr^2O^3 + H^2, \\ C^2H^2 + H^2 & = C^2H^4 \end{array} \right. ;$$

6° *L'hydrosulfite de soude*. Ce réactif doit être préparé au moment même, en raison de son altération rapide. On l'obtient en versant dans des flacons pleins de tournure de zinc une solution de bisulfite de soude. La réduction s'opère peu à peu, avec chaleur.

On l'emploie aussi pour doser l'oxygène dissous dans l'eau, mais avec des dispositions spéciales.

7° *Le pyrogallol*, $C^6H^6O^3$. Un grand nombre de composés organiques absorbent lentement l'oxygène de l'air; cette réaction devient souvent plus rapide par l'addition d'un alcali. Parmi les substances diverses qui possèdent cette propriété, Liebig a préféré le pyrogallol, dérivé de l'acide gallique.

Ce corps est fourni par l'industrie en cristaux blancs et purs, pour l'usage de la photographie. On prépare une solution aqueuse concentrée, telle par exemple que 10^{cm^3} renferment 3^g de pyrogallol. Cette dissolution est capable d'absorber rapidement 80 fois son volume d'oxygène; et même davantage au bout d'un temps plus long.

On introduit 2^{cm^3} à 3^{cm^3} de cette liqueur concentrée dans l'éprouvette contenant le gaz à analyser, puis le même volume d'une solution de potasse renfermant 1^g de cet alcali KOH pour 2^{cm^3} de liqueur. On peut encore faire arriver dans l'éprouvette un petit bâton de potasse fondue, humecté au moment qui précède son introduction en le trempant un instant dans l'eau.

On agite pendant 4 à 5 minutes : l'absorption a lieu jusqu'à 80 fois le volume de la liqueur; puis elle croît lentement, d'un huitième en plus environ.

La même absorption a lieu sensiblement avec une solution 10 fois plus étendue. Dans tous les cas, il convient d'employer une dose de potasse répondant au moins aux rapports $C^6H^6O^3 + 3KOH$ en cristaux, en évitant la formation de tout précipité dans des liqueurs trop concentrées.

L'oxygène absorbé s'élève au plus à 3O pour KOH. Il se forme une molécule d'acide carbonique, sous forme de carbonate, dans ces conditions, et il se produit une petite dose complémentaire d'oxyde de carbone : soit $1^{cm^3},5$ de CO pour 100^{cm^3} d'oxygène absorbé; dose qui peut croître jusqu'à 4^{cm^3} de CO, si la potasse est insuffisante.

En présence de l'eau de baryte, au lieu de potasse, l'absorption est seulement d'un atome d'oxygène, O, pour BaO.

En présence de l'ammoniaque dissoute en excès, AzH^3, au contraire, l'absorption est de 4 atomes d'oxygène.

Le pyrogallate de potasse présente divers inconvénients. Il est d'un emploi désagréable, à cause des taches noires très persistantes

qu'il produit sur les mains, et qu'il est assez difficile d'éviter dans les analyses courantes sur la cuve à mercure. A cet effet, on a soin de disposer à côté une petite terrine, remplie d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et dans laquelle on trempe aussitôt les doigts ainsi tachés.

CHAPITRE XIII.

ACTION DES MÉTAUX, DES OXYDES ET SELS MÉTALLIQUES DANS L'ANALYSE DES GAZ.

§ I. — Métaux.

1. Les *métaux alcalins*, potassium, sodium, magnésium, etc., absorbent l'oxygène humide à froid. Si on les chauffe dans une cloche courbe, avec ce gaz, l'absorption s'effectue, même avec le gaz sec et parfois avec flamme.

Pour faire agir le potassium ou le sodium sur la cuve à mercure, on doit éviter le contact direct des métaux, lequel provoquerait la formation d'amalgames. A cette fin, on emploie un petit moule sphérique, formé de deux hémisphères creux qui terminent les deux branches d'une pince de fer à branches minces, longues et légèrement courbées à leurs extrémités. On ferme d'abord la pince en emprisonnant un fragment de potassium ou de sodium, métaux que leur mollesse permet de façonner dans le moule.

On enlève à l'aide d'un canif ce qui déborde; puis l'on enfonce la pince telle quelle et bien serrée sous la cuve à mercure et l'on en fait pénétrer les extrémités jusqu'en haut de la cloche courbe au sein du gaz. On sépare alors, du dehors, les deux branches et, par de légères secousses, on fait tomber la petite balle dans le gaz.

La couche déjà oxydée, qui existe ou se produit au moindre contact de l'air à la surface des métaux alcalins, s'oppose à leur adhérence au fer.

On peut aussi mouler d'abord la petite balle à froid, la séparer un moment du moule, la ficher à l'extrémité d'un fil de platine et lui faire traverser rapidement le mercure, que la couche oxydée au contact de l'air protège un instant.

Les métaux alcalins chauffés décomposent tous les gaz composés.

Ils séparent l'hydrogène des hydracides proprement dits, ainsi que des hydrogènes sulfuré, sélénié, telluré, arsénié, silicé.

Ils attaquent l'ammoniaque, en formant des ammoniures, par addition, et des amidures tels que AzH^3K, avec dégagement d'hydrogène.

Ils absorbent l'oxygène libre à chaud, comme il vient d'être dit. Ils s'unissent aussi à l'oxygène combiné, en séparant l'élément antagoniste (l'azote du protoxyde par exemple); ou bien ils s'unissent intégralement au gaz composé (gaz sulfureux, oxyde de carbone, acide carbonique). Les métaux alcalins s'unissent également aux chlorures et fluorures de bore, de silicium, etc., en déplaçant le métalloïde (bore, silicium) libre, ou combiné au métal alcalin.

Les métaux alcalins réagissent aussi sur l'acétylène, en formant des acétylures tels que



$$C^2HK \quad \text{et} \quad C^2K^2.$$

Toutes ces réactions sont utilisables sans difficulté dans l'analyse des gaz, dès qu'on connaît bien la technique de l'emploi des métaux alcalins.

2. Le *fer* a été employé pour absorber l'oxygène : soit à chaud vers le rouge sombre, avec le métal seul;

Soit à froid, avec le concours de l'eau (limaille de fer). Mais dans ce cas il y a formation d'hydrogène libre.

La plupart des métaux sont susceptibles des mêmes réactions.

3. L'*étain*, le *plomb* ont été employés pour absorber l'oxygène, le chlore ou le soufre; pour décomposer l'hydrogène sulfuré et les hydracides, etc.

4. Le *cuivre* est particulièrement mis en œuvre pour absorber l'oxygène.

On l'emploie sous forme de tournure, ou de métal réduit par l'hydrogène : ce qui s'exécute d'ordinaire sur une grille à analyse organique; le cuivre a été mis ainsi en œuvre pour l'analyse de l'air. Mais l'opération doit être conduite lentement, et en faisant traverser à ce gaz une longue colonne de métal.

Le cuivre arrête aussi le chlore et le soufre, pourvu qu'on ne fasse pas réagir simultanément ou consécutivement l'oxygène.

Le cuivre est particulièrement employé pour ramener aussi les oxydes de l'azote à l'état d'azote libre.

5. Le *mercure* absorbe l'ozone, le fluor et le chlore à froid. Par un échauffement convenable, il absorbe même l'oxygène; mais il le régénère en chauffant plus fort.

Il décompose le gaz iodhydrique et le gaz hypoazotique immédiatement, le gaz bromhydrique lentement. L'action immédiate de ces gaz se borne à altérer la surface de mercure qui protège le reste, à moins d'une agitation assez prolongée; mais l'action se complète à la longue. Le mercure ainsi attaqué adhère aux éprouvettes ou aux flacons, qu'il revêt d'une couche continue, rendant leur intérieur invisible.

6. L'*argent* absorbe le chlore et le brome, surtout à chaud. Il décompose à froid le gaz iodhydrique et même le gaz bromhydrique. A chaud, il décompose le gaz chlorhydrique et la plupart des hydrures de métalloïdes.

L'argent humide absorbe l'ozone à froid, en formant *un oxyde noir* particulier. Cette réaction est spécifique de la présence de traces d'ozone dans l'atmosphère (en l'absence de toute trace d'hydrogène sulfuré).

7. Le *nickel,* réduit de son oxyde à la plus basse température possible, se combine à l'oxyde de carbone au-dessous de 100°, en formant un composé volatil, le nickel carbonyle. De même le fer. Ces métaux déterminent à froid, ou à une douce chaleur, l'union de l'hydrogène avec un grand nombre de carbures et autres composés organiques.

8. Le *platine, l'iridium, le palladium* absorbent divers gaz à froid, notamment l'hydrogène, en formant des hydrures : les uns dissociables à froid, les autres seulement à 200°.

L'hydrogène ainsi absorbé se régénère, en chauffant au rouge sombre le métal, platine ou palladium.

Leur aptitude à constituer ces composés varie d'ailleurs avec leur état physique; la mousse de platine, par exemple, étant plus apte à l'absorption que le platine en lames. Elle ne doit pas être confondue avec le noir de platine, lequel renferme de l'oxygène.

Cette combinaison du platine avec l'hydrogène a lieu avec un dégagement de chaleur assez considérable, capable de déterminer la combinaison explosive de l'hydrogène avec l'oxygène : phénomène désigné quelquefois par le mot mal défini de *catalyse.*

On a utilisé cette propriété dans les analyses gazeuses par combustion, en fabriquant dans des moules de petites balles de mousse de platine, fixées à l'extrémité d'un fil du même métal, et que l'on introduit à l'intérieur des mélanges tonnants contenus dans une éprouvette sur la cuve à mercure. On voit alors la boule s'échauffer, rougir et le gaz s'enflammer.

Une lame de platine polie peut produire le même effet; mais il faut qu'elle soit exactement nettoyée et, pour mieux faire, rougie dans une flamme, un instant avant de l'introduire dans le mélange gazeux.

M. Coquillion a fondé sur cette propriété un procédé pour l'analyse des gaz combustibles et spécialement du grisou. Le mélange de ces gaz avec une proportion convenable d'oxygène est mis en présence avec une spirale de platine ou de palladium, porté au rouge par un courant électrique, qui ne doit pas être trop intense; le gaz brûle peu à peu et sans explosion.

Ce procédé est approximatif.

§ 2. — Oxydes métalliques.

Rappelons d'abord pour mémoire :

1° Les réactions sur les gaz exercées par les oxydes de potassium et de sodium KOH, $NaOH$; celles de la chaux et de la baryte anhydres CaO, BaO, ou hydratées;

2° Celles des *oxydes de fer mélangés* sur le gaz cyanhydrique, etc.

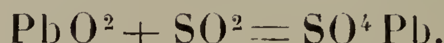
3° La *baryte anhydre* peut aussi absorber l'oxygène à une chaleur modérée et le régénérer en chauffant plus fort.

4° L'*oxyde de cuivre sec* est employé couramment dans les analyses organiques. Sous l'influence de la chaleur, en cloche courbe, il réagit sur les hydrures de métalloïdes, sur les chlorures et fluorures acides, etc.

A l'état humide, il absorbe ces mêmes gaz.

5° Le *protoxyde de plomb* (litharge) manifeste des réactions pareilles, et il a été employé autrefois pour les analyses de gaz et les analyses organiques.

6° Le *bioxyde de plomb* (oxyde puce) est spécialement usité pour absorber le gaz sulfureux, qu'il change en sulfate :



$$PbO^2 + SO^2 = SO^4Pb.$$

On l'emploie à cet effet, en l'agglomérant sous forme humide, et séchant doucement les morceaux de façon à ne pas les désagréger. Dans cet état, il peut être introduit directement sur le mercure au sein d'une éprouvette. On prend soin de l'humecter d'abord, afin de prévenir l'introduction de l'air contenu dans ses pores.

L'oxyde puce absorbe d'ailleurs l'hydrogène sulfuré, la plupart des hydrures et même l'acide carbonique; ce qui en limite l'emploi à des cas spéciaux.

L'*oxyde de mercure* précipité (oxyde jaune) est employé pour absorber les vapeurs d'acide cyanhydrique; il agit mieux humide. Il absorbe aussi le cyanogène.

§ 3. — Sels métalliques.

Un certain nombre de sels sont employés dans l'analyse des gaz, particulièrement à l'état dissous. Tels sont :

1. L'*acétate de zinc,* pour l'absorption de l'hydrogène sulfuré, qui y forme un précipité blanc.

2. L'*acétate de plomb* est usité pour l'absorption du même gaz, qui y forme un précipité noir, extrêmement sensible. On l'emploie même, à cet effet, sous forme de bandelettes de papier que l'on imbibe avec une solution étendue et que l'on fait sécher. La bandelette introduite dans une éprouvette y accuse la plus légère trace d'hydrogène sulfuré.

3. Le *sulfate de cuivre* dissous, ou en cristaux humectés, sert à reconnaître et à absorber l'hydrogène sulfuré (et les gaz analogues), tels que l'hydrogène phosphoré et l'hydrogène arsénié. La formation de l'arséniure de cuivre n'est pas toujours immédiate, mais progressive. Les hydracides sont aussi absorbés par le sulfate de cuivre.

4. Le *sulfate ferreux* dissous absorbe l'oxygène. Il est surtout employé comme absorbant du bioxyde d'azote, ce qu'il fait lentement en se colorant en brun. Son mélange avec l'acide sulfurique concentré accuse les composés oxygénés de l'azote (sauf le protoxyde) par une belle coloration rose.

5. Le *sulfate* ou le *chlorure manganeux* dissous sont employés comme réactifs de l'ozone, qui en précipite un hydrate brun de bioxyde de manganèse. Mais le chlore dissous agit de même à la longue.

6. Le *chlorure cuivreux* joue un rôle important dans l'analyse des gaz; on l'emploie sous trois formes : dissous dans l'acide chlorhydrique, dissous dans l'ammoniaque et dissous dans des solutions concentrées de chlorure de potassium ou de sodium.

1° *Chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique.* — Le chlorure cuivreux dissous dans l'acide chlorhydrique est le réactif

absorbant par excellence de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène phosphoré. Il agit aussi sur l'oxygène, mais plus lentement. On le prépare très facilement de plusieurs manières :

Soit en dissolvant dans l'acide pur le chlorure cuivreux, précipité au préalable par l'eau de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique ordinaire;

Soit en dissolvant, à chaud ou à froid, l'oxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique : on obtient ainsi une dissolution d'un brun noir, teintée par le contact de l'air. On la verse dans des flacons remplis de tournure de cuivre et bien fermés avec des bouchons de caoutchouc. Au contact du cuivre métallique, le chlorure est entièrement réduit à l'état de chlorure cuivreux et la solution finit par se décolorer complètement. En même temps, si la proportion de cuivre dissoute est assez grande, il se dépose, dans le fond du flacon et sur la tournure de cuivre qu'il renferme, des cristaux brillants de chlorure cuivreux. On renouvelle aisément la provision de réactif, en remplaçant, de temps à autre, par de l'acide chlorhydrique, la portion de liqueur enlevée; de façon à dissoudre les cristaux qui se sont formés. Le cuivre finit lui-même par disparaître peu à peu.

Le chlorure cuivreux acide absorbe rapidement l'oxygène, en brunissant; on doit donc le manier autant que possible à l'abri de l'air.

Lorsqu'il est altéré, on le décolore par addition de cuivre métallique et agitation.

Ainsi oxydé en présence de l'air, il attaque énergiquement le mercure. Aussi son emploi sur la cuve exige-t-il un nettoyage incessant. Mais il ne s'y dissout pas et n'altère pas profondément la masse du métal.

Le réactif cuivreux est principalement usité pour séparer et doser l'oxyde de carbone. Les solutions concentrées absorbent environ vingt fois leur volume de ce gaz.

Le dosage de l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux ne peut se faire évidemment qu'après la séparation de l'oxygène et de divers autres gaz absorbés par le réactif (gaz alcalins, hydrogène phosphoré, hydrogène arsénié, etc.). Après son absorption, on introduit dans le gaz résidu un fragment de potasse, afin d'enlever les vapeurs chlorhydriques. Mais il faut répéter deux fois et même trois fois la réaction avec des volumes notables du réactif pour ne laisser subsister dans le mélange gazeux que des proportions d'oxyde de carbone négligeables.

On régénère, au besoin par ébullition, l'oxyde de carbone dissous dans la liqueur.

L'hydrogène phosphoré est aussi absorbé en grande quantité par le chlorure cuivreux acide. 1^{cm^3} de solution cuivreuse contenant $0^g,202$ de chlorure Cu^2Cl peut absorber jusqu'à 132^{cm^3} d'hydrogène phosphoré.

Le chlorure cuivreux est, pour l'oxyde de carbone et pour l'hydrogène phosphoré, un excellent réactif, en ce sens qu'on peut, je le répète, en chauffant légèrement le réactif, régénérer à l'état de pureté les gaz absorbés et les caractériser par d'autres réactions.

Au contraire, l'oxygène, l'hydrogène arsénié, également absorbés par le réactif, ne sont pas remis en liberté sous l'action de la chaleur.

En tout cas, il ne faut pas oublier que le chlore cuivreux ne forme avec l'oxyde de carbone qu'une combinaison dissociable. Par conséquent, il ne dissout pas en totalité la proportion de ce gaz contenu dans un mélange, et il en laisse une certaine portion, suivant des lois comparables à celles qui règlent la répartition d'un gaz entre un volume connu d'un dissolvant et le volume de l'espace vide superposé (à la fin de l'expérience).

2° *Chlorure cuivreux ammoniacal.* — Le chlorure cuivreux ammoniacal peut se préparer en dissolvant le chlorure cuivreux solide dans l'ammoniaque. Mais une semblable liqueur est altérable par la lumière et elle détruit certains gaz. Aussi est-il préférable de faire la préparation du réactif en ajoutant de l'ammoniaque à la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux. Pour éviter le contact de l'air, on opère dans un ballon à moitié rempli de solution chlorhydrique et plongé dans une terrine d'eau froide; on y verse rapidement de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'on voie apparaître une coloration brun verdâtre, qui devient bleue au contact de l'air. Généralement, il se forme dans les premiers moments un précipité de chlorure cuivreux en excès.

On laisse refroidir un peu le ballon, après l'avoir bien bouché; puis on introduit le liquide bleu dans des flacons entièrement remplis de tournure de cuivre et fermés avec un bouchon de caoutchouc. Au bout d'un certain temps, le cuivre réduit à l'état de protochlorure ammoniacal le bichlorure formé au contact de l'air. Le réactif finit ainsi par devenir à peu près incolore. Cependant, s'il est tout à fait concentré, on ne parvient guère à lui enlever complètement sa teinte bleue. Ainsi préparé, le chlorure cuivreux ammoniacal contient un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque, qui favorise les réactions.

On peut vérifier la sensibilité du réactif, en introduisant quelques gouttes dans un petit flacon rempli de gaz d'éclairage; le réactif est

bon s'il se produit dans ces conditions un précipité rouge violet d'acétylure cuivreux.

Le chlorure cuivreux ammoniacal est employé dans l'analyse des gaz pour caractériser et doser approximativement l'acétylène. Au contact de ce gaz, il donne un précipité d'un beau rouge, plus ou moins violacé si l'acétylène est en petite quantité. L'allylène est également précipité, mais en jaune.

Le chlorure cuivreux ammoniacal absorbe, en outre de l'oxyde de carbone, l'éthylène et analogues, et l'oxygène. Il faut donc, avant de s'en servir pour doser l'acétylène, avoir préalablement éliminé ces divers gaz.

Dans tous les cas, les gaz, ayant subi l'action du chlorure cuivreux, renferment des vapeurs ammoniacales. Avant de procéder aux lectures, on doit traiter le résidu par une goutte d'acide sulfurique, ou simplement par l'eau, si l'on fait les mesures sur des gaz humides.

S'il s'agit du chlorure cuivreux acide, on a recours à la potasse pour enlever les vapeurs chlorhydriques.

3° Le *chlorure cuivreux dissous* à la faveur du *chlorure de potassium* fournit des teintes et des précipités spéciaux en présence de l'acétylène. Mais ces réactions ne sont pas utilisées d'ordinaire en analyse.

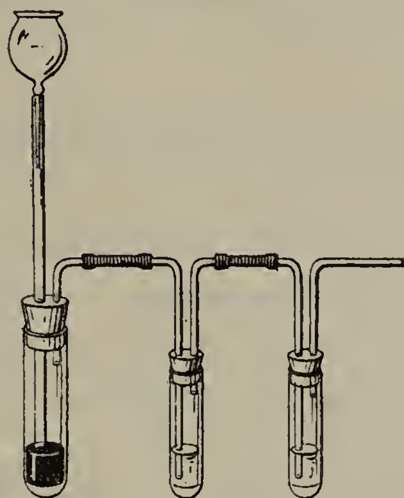
7. *Azotate d'argent.* — Ce réactif joue un rôle important dans l'analyse des gaz. Il ne saurait être employé sur le mercure, qui en précipite aussitôt l'argent. Pour le mettre en œuvre, on peut soit en verser quelques gouttes (à l'état dilué) dans des éprouvettes contenant les gaz (sans mercure); c'est-à-dire recueillis par déplacement, ou bien recueillis sur l'eau *distillée,* quand la chose est possible.

On peut d'ailleurs, même avec une éprouvette recueillie sur le mercure, y introduire soit une petite ampoule de verre, soit une baguette de verre humectée seulement au moyen d'une solution d'azotate d'argent et préalablement égouttée. On introduit la baguette ou la capsule au centre de l'éprouvette, sans toucher les parois et l'on examine la réaction.

Si l'on veut faire agir le gaz plus régulièrement, on en remplit une éprouvette; on y ajuste ensuite, sous le mercure, un bouchon pourvu de deux tubes, l'un droit plongeant au fond, l'autre coudé et ne pénétrant qu'à l'entrée. On transporte l'éprouvette sur un petit support percé de trous et on la fait suivre d'une seconde éprouvette,

contenant la solution d'argent. On verse du mercure avec un entonnoir effilé, par l'un des trous du bouchon de l'éprouvette, de façon à y déplacer le gaz et à le faire passer dans l'azotate d'argent (*fig.* 70).

Fig. 70.



On peut ainsi reconnaître des traces d'acide chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfhydrique, d'acétylène, d'acide cyanhydrique, etc.

Ces précipités sont faciles à recueillir par décantation. Une fois lavés, on peut en *régénérer les hydracides,* en les plaçant dans une petite cornue avec de la grenaille de zinc et de l'acide sulfurique étendu et chauffant doucement, de façon à récolter le liquide distillé. On y recherche ensuite, par les méthodes ordinaires, les acides chlorhydrique, cyanhydrique, etc.

L'azotate d'argent peut être employé pour constater par sa réduction les moindres traces d'oxyde de carbone, même mélangé d'air, à la condition de précautions particulières. A cet effet, on se sert de l'azotate ammoniacal : mais il convient d'opérer avec une solution limite, c'est-à-dire étendue et telle que l'oxyde d'argent y soit dissous dans la dose minima d'ammoniaque. Pour y parvenir, on verse la solution étendue d'azotate d'argent goutte à goutte dans une solution étendue d'ammoniaque, jusqu'au moment *précis* où l'oxyde d'argent précipité cesse de se redissoudre par l'agitation. A ce moment, on ajoute *une seule goutte* de la solution étendue d'azotate d'argent pur, de façon à redissoudre la trace de précipité en excès. La liqueur ainsi préparée doit être conservée dans un flacon à l'abri de la lumière. Elle accuse la moindre trace d'oxyde de carbone, dans un mélange gazeux ou dans l'atmosphère, par la réduction de l'argent à froid, ou mieux en chauffant légèrement. La dose d'oxyde de carbone dissoute dans 1^{cm^3} à 2^{cm^3} d'eau pure, même avec dilution, est accusée très nettement.

L'acétylène précipite l'azotate d'argent ammoniacal et même neutre, en formant un oxyde d'argentacétyle explosif. Ce corps ne doit pas être confondu avec le chlorure, ou le cyanure d'argent. Il est attaqué aisément par l'acide nitrique étendu.

Enfin, les gaz inflammables chlorés, par leur combustion, développent de l'acide chlorhydrique.

8. *Sels divers.* — Rappelons pour mémoire quelques sels employés dans les analyses gazeuses, tels que :

Le *chlorure de calcium* solide, pour dessécher les gaz acides ou neutres. Il absorbe aussi l'ammoniaque;

Le sulfate de soude anhydre et le borax anhydre absorbent le gaz chlorhydrique, etc. Ces agents ne se prêtent pas à des méthodes précises.

9. Les *bandelettes* de papier imprégnées de divers réactifs sont d'un usage courant dans les analyses gazeuses, à la condition d'être légèrement humectées. Rappelons seulement :

Les *bandelettes de tournesol sensible,* rouge ou bleu, pour la neutralité;

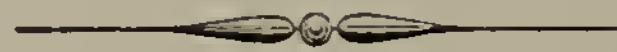
Les *bandelettes d'acétate de plomb,* pour l'hydrogène sulfuré;

Les *bandelettes de curcuma,* pour l'acide borique;

Les *bandelettes de papier amidonné* (papier à lettre ordinaire), pour les gaz iodés (avec le concours du chlore, ou d'un agent oxydant);

Les mêmes *bandelettes additionnées d'iodure de potassium,* pour le chlore, l'ozone, les gaz oxydants;

Les *bandelettes* de papier *imprégnées d'une solution aqueuse d'acide picrique,* desséchées, puis imprégnées d'une solution aqueuse de carbonate de soude; lesquelles, suspendues dans une atmosphère renfermant de l'acide cyanhydrique, en accusent la moindre trace par une lente coloration rouge, etc.



LIVRE TROISIÈME.

MÉTHODES GÉNÉRALES DE L'ANALYSE QUANTITATIVE DES GAZ.

LIVRE TROISIÈME.

MÉTHODES GÉNÉRALES DE L'ANALYSE QUANTITATIVE DES GAZ.

INTRODUCTION.

L'analyse quantitative des gaz peut être réalisée en suivant trois ordres de mesures, savoir :

Les mesures de volumes;

Les mesures de poids;

Et les mesures de volumes liquides, par liqueurs titrées, mesures qui dérivent des précédentes.

§ 1. — Mesures de poids.

Les mesures de poids consistent à transformer tout, ou fraction connue d'une quantité de gaz déterminée, et que l'on change en produits solides ou liquides, susceptibles d'être pesés à la balance.

Ces mesures peuvent porter d'ailleurs soit sur une quantité définie de gaz, pesé dans un ballon, par les méthodes des physiciens.

C'est à ce procédé que Dumas a eu recours dans ses expériences classiques sur la composition de l'air en poids : l'azote, provenant d'un certain volume d'air débarrassé de son oxygène par son passage sur du cuivre chauffé, était reçu dans un ballon vide, dont l'augmentation de poids indiquait la quantité d'azote contenue dans la masse d'air considérée.

On peut aussi se borner à mesurer le poids des produits de transformation d'un gaz, en déterminant le volume initial de ce gaz fourni par un gazomètre (procédé statique);

Ou bien par un compteur (procédé dynamique).

Mais, dans ces derniers cas, il est nécessaire d'opérer sous des conditions bien définies de température et de pression : soit que l'on connaisse exactement la densité du gaz ou mélange initial, ce qui permet d'en déduire le poids;

Soit que l'on recherche seulement le poids absolu d'une fraction de quelqu'un des gaz mélangés dans le volume total.

Ainsi, par exemple, on peut doser par pesée l'*acide carbonique* contenu dans un mètre cube d'air, pris à une température et pression déterminée; on fait passer ce dernier dans une solution de potasse, après en avoir absorbé la vapeur d'eau à l'aide d'un agent dessiccateur tel que l'acide sulfurique concentré; ce qui donne en même temps le poids de la *vapeur d'eau*, etc.

De même, l'*hydrogène sulfuré* contenu dans un gaz, en l'absorbant par le sulfate de cuivre;

Le *carbone* et l'*hydrogène* renfermés dans le gaz d'éclairage, en dirigeant un volume connu de ce gaz sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge : on pèse l'acide carbonique et l'eau, comme il vient d'être dit, etc.

§ 2. — Liqueurs titrées.

Au lieu de peser un gaz, après l'avoir recueilli dans un absorbant, on peut l'y doser par les méthodes usitées en analyse ordinaire lors de l'emploi des liqueurs titrées.

Ainsi l'*ammoniaque* sera dosée par la variation du titre acide d'une solution titrée convenablement d'acide sulfurique;

Le *gaz chlorhydrique*, par une solution titrée de potasse ou de soude;

L'*acide carbonique*, en le précipitant sous forme de carbonate de chaux ou de baryte, dans une solution titrée de ces alcalis, prise sous un volume connu. On laisse la liqueur s'éclaircir à l'abri du contact de l'air; puis on prélève avec une pipette jaugée une fraction mesurée de la liqueur claire et on la titre alcalimétriquement.

Une solution titrée d'azotate d'argent peut servir de même à déterminer le *gaz chlorhydrique* ou *sulfhydrique*, s'il n'existe dans le mélange gazeux étudié qu'un seul gaz capable de la précipiter.

Le *chlore*, le *gaz sulfureux*, le *gaz sulfhydrique*, l'*ozone*, etc., se prêtent aisément à des déterminations par liqueurs titrées. Nous n'insisterons pas davantage, ces méthodes rentrant dans l'analyse ordinaire.

§ 3. — Mesures de volume en général.

Les mesures de volume des gaz exigent des procédés de dosage et des appareils spéciaux. Indiquons d'abord quelques formules générales.

Pour comparer les résultats des analyses gazeuses par volume, on ramène généralement toutes les mesures à ce qu'elles seraient à zéro degré, à 760^{mm} de mercure et à l'état de siccité : c'est l'*état normal*.

D'après la loi de Boyle-Mariotte, p étant le poids d'un gaz, v son volume,

$$(1) \qquad pv = \text{const.}$$

S'il y a un changement de température, intervient la loi de Gay-Lussac

$$(2) \qquad pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t), \qquad \alpha = 0,00367 = \frac{1}{273}.$$

Le volume v_0, en fonction du volume occupé par la masse gazeuse à la température t et sous la pression p, sera dès lors

$$v_0 = \frac{pv}{p_0(1 + \alpha t)}.$$

L'ensemble de ces deux lois est représenté par une expression de la forme

$$(3) \qquad pv = \alpha p_0 v_0 T,$$

$$(4) \qquad pv = RT,$$

c'est l'équation du gaz à partir de la température absolue. R est la constante des gaz :

$$R = \alpha p_0 v_0.$$

A la température 0°, l'expression (4) devient

$$p_0 v_0 = R \times 273;$$

p_0 étant parfaitement défini, on prend pour v_0 le volume occupé par la masse du gaz correspondant à son poids moléculaire exprimé en grammes : soit 2232^{cm^3}.

Quand un gaz est saturé de vapeur d'eau, celle-ci acquiert dans le mélange une certaine tension, toujours la même dans les mêmes circonstances, dans le cas où le gaz ne contracte avec l'eau aucune combinaison stable ou dissociable;

Dans cette hypothèse, pour avoir le volume réel occupé par le gaz considéré, il faut alors l'envisager sous une pression égale à la pression du mélange, exprimée en millimètres de mercure, diminuée de la valeur de la tension propre à la vapeur d'eau f, exprimée également en millimètres de mercure. Dès lors à zéro degré, sous la pression de 760^{mm}, le volume v_0 d'un gaz humide à la température t, sera

$$v_0 = v_t \frac{H - f}{760} \times \frac{273}{273 + t}.$$

Le poids d'un volume de gaz saturé d'humidité

$$P = v_0 \frac{p_0}{1 + \alpha t} \times \frac{H - \frac{3}{8} f}{760}$$

f étant la tension maxima de la vapeur d'eau à t°.

S'il n'est pas saturé, on détermine l'état hygrométrique ε, rapport de saturation, la tension réelle étant $f\varepsilon$.

En général on mesure les gaz secs, ou saturés de vapeur d'eau.

Cependant, répétons-le, le volume d'un gaz ne suffit pas à déterminer la quantité, masse ou poids de ce gaz, si l'on ne définit en même temps la pression supportée par le gaz, ainsi que sa température. Connaissant ces deux données, on peut alors, de l'observation du volume, déduire le poids du gaz. On sait, en effet, que l'on a, entre le poids P d'un gaz exprimé en grammes, son volume v exprimé en litres, sa densité D par rapport à l'air, sa température t en degrés centigrades et sa pression H en millimètres, la relation

$$P = v D \times 1,293 \times \frac{H}{760} \times \frac{1}{1 + \frac{t}{273}} = 0,46446 \frac{v H D}{273 + t} = 0,46446 \frac{v H D}{T},$$

T désignant la température absolue.

Il faut donc, pour déterminer la quantité d'un gaz, connaître son volume, sa pression et sa température.

§ 4. — Formules relatives a l'action physique des dissolvants.

L'action d'un dissolvant sur un mélange de gaz est définie en principe par la formule suivante, applicable aux gaz simplement dissous sans former de combinaison proprement dite, formule déduite des lois de Henry et de Dalton.

Soit le volume du mélange A, renfermant les volumes a, b, c, ...

de différents gaz, dont on connaît les coefficients de solubilité. Ce mot exprime le rapport entre l'unité de volume du dissolvant et le volume du gaz pur susceptible d'être dissous, sous la pression normale, à une température t. Admettons que les coefficients relatifs aux gaz mis en expérience sont représentés respectivement par c, c', c'', ... Soient enfin V le volume du dissolvant et V' le volume de l'espace occupable par les gaz dans le récipient; volume qui ne comprend pas le volume du dissolvant. C'est en réalité l'espace dans lequel les gaz ont la faculté de se répandre.

Ceci admis, le volume gazeux a se répartira entre V et V' suivant les rapports respectifs

$$\frac{a\mathrm{V}c}{\mathrm{V}c + \mathrm{V}'} \text{ gaz dissous}$$

et

$$\frac{a\mathrm{V}'}{\mathrm{V}c + \mathrm{V}'} \text{ gaz non dissous.}$$

Si l'on opère sur le mercure, *après avoir laissé se produire complètement la contraction* résultant de la dissolution partielle de a, le volume V représentera le volume de la portion qui conserve l'état gazeux (en y comprenant le volume correspondant à la tension de vapeur du dissolvant, envisagée comme l'un des gaz composants du mélange final). Cette formule suppose, je le répète, qu'aucun gaz ne contracte avec le dissolvant de combinaison qui en annule la tension, comme il arrive pour HCl étendu; ni même qui la diminue, comme pour $\mathrm{AzH^3}$ + eau.

Elle indique qu'un mélange renfermant un gaz notablement soluble dans le dissolvant ($c > 1$) et non contenu dans ce dissolvant, étant mis en présence d'un volume du dissolvant égal au volume conservé par le mélange gazeux après son action, sera dépouillé de la majeure partie de ce gaz.

Séparant alors ce liquide, puis ajoutant dans le récipient un nouveau volume du même dissolvant, égal au premier, et répétant plusieurs fois ces opérations, la fraction du gaz non dissous diminuera à peu près suivant une progression géométrique, ayant pour raison $\left(\frac{1}{1+c}\right)^n$.

Cette formule indique la marche générale des phénomènes, sans être rigoureusement exacte. Mais elle suffit pour justifier une méthode exhaustive, propre à séparer entre eux les gaz contenus dans le mélange, méthode analogue à celle de la lixiviation des solides par un dissolvant liquide.

Soit au contraire un gaz déjà contenu dans le dissolvant, — les gaz de l'air par exemple, — sans exister dans le mélange soumis à l'analyse, dans ces conditions, au moment de l'analyse, c'est-à-dire du contact du dissolvant avec le mélange analysé, le gaz préexistant dans le dissolvant s'en dégagera en partie.

Si l'on observe les mêmes rapports de volume que plus haut, la dose dégagée sera facile à calculer. Pour $c = 1$, par exemple, valeur voisine de la solubilité de l'acide carbonique, la moitié du gaz dissous environ se dégagera à chaque traitement par un volume de liquide égal à celui du mélange gazeux qui subsiste à la fin.

Observons que, si le coefficient de solubilité c est très petit, comme il arrive pour les gaz de l'air, par exemple en présence de l'eau, la plus grande partie de ces gaz dissous se dégagera du sein d'un dissolvant, lorsqu'on met ce dernier en présence d'un gaz tel que l'acide carbonique, qui en serait exempt. Il suffirait alors de deux ou trois traitements par le gaz acide carbonique, pour purger presque complètement l'eau de l'air qui y était primitivement dissous.

Toutes les fois qu'un gaz peu soluble, ou ne se combinant pas avec l'eau, a été dégagé ainsi dans l'atmosphère d'un autre gaz, du sein d'une liqueur aqueuse étendue; ou bien, si cette atmosphère a été laissée quelque temps en contact avec la liqueur : le gaz subsistant sera saturé de vapeur d'eau. Il convient dans les calculs de défalquer la tension de cette vapeur à la température des mesures. Bien entendu, pourvu que cette température soit égale ou inférieure à celle des espaces au sein desquels le gaz a été en contact préalable et prolongé avec l'eau. Cependant la tension de la vapeur d'eau étant diminuée par la présence des acides, alcalis, sels dissous, dans une proportion notable, toutes les fois que les liqueurs sont concentrées, cette correction devient insuffisante. Dans ce cas et d'une façon générale, il est indispensable :

Soit de dessécher les gaz complètement, par leur contact prolongé avec l'acide sulfurique concentré, ou avec la potasse récemment fondue (suivant les cas); ou bien encore par leur passage à travers un mélange réfrigérant à très basse température;

Soit au contraire de les saturer complètement de vapeur d'eau, en les faisant séjourner quelque temps dans une éprouvette à parois mouillées préalablement.

§ 5. — Table des tensions de la vapeur d'eau, de — 2° à + 35°, d'après Regnault.

TEMPÉRATURE.	TENSION.	TEMPÉRATURE.	TENSION.	TEMPÉRATURE.	TENSION.	TEMPÉRATURE.	TENSION.
°	mm	°	mm	°	mm	°	mm
—2,0	3,955	+2,0	5,302	+6,0	6,988	+10,0	9,165
1,9	3,985	2,1	5,340	6,1	7,047	10,1	9,227
1,8	4,016	2,2	5,378	6,2	7,095	10,2	9,288
1,7	4,047	2,3	5,416	6,3	7,144	10,3	9,350
1,6	4,078	2,4	5,454	6,4	7,193	10,4	9,412
1,5	4,109	2,5	5,491	6,5	7,242	10,5	9,474
1,4	4,140	2,6	5,530	6,6	7,292	10,6	9,537
1,3	4,171	2,7	5,569	6,7	7,342	10,7	9,601
1,2	4,203	2,8	5,608	6,8	7,392	10,8	9,665
1,1	4,235	2,9	5,647	6,9	7,442	10,9	9,728
1,0	4,267	3,0	5,687	7,0	7,492	11,0	9,792
0,9	4,299	3,1	5,727	7,1	7,544	11,1	9,857
0,8	4,331	3,2	5,767	7,2	7,595	11,2	9,923
0,7	4,364	3,3	5,807	7,3	7,647	11,3	9,989
0,6	4,397	3,4	5,848	7,4	7,699	11,4	10,054
0,5	4,430	3,5	5,889	7,5	7,751	11,5	10,120
0,4	4,463	3,6	5,930	7,6	7,804	11,6	10,187
0,3	4,497	3,7	5,972	7,7	7,857	11,7	10,255
0,2	4,531	3,8	6,014	7,8	7,910	11,8	10,322
—0,1	4,565	3,9	6,055	7,9	7,964	11,9	10,389
0,0	4,600	4,0	6,097	8,0	8,017	12,0	10,457
+0,1	4,633	4,1	6,140	8,1	8,072	12,1	10,526
0,2	4,667	4,2	6,183	8,2	8,126	12,2	10,596
0,3	4,700	4,3	6,226	8,3	8,181	12,3	10,665
0,4	4,733	4,4	6,270	8,4	8,236	12,4	10,734
0,5	4,767	4,5	6,313	8,5	8,291	12,5	10,804
0,6	4,801	4,6	6,357	8,6	8,347	12,6	10,875
0,7	4,836	4,7	6,401	8,7	8,404	12,7	10,947
0,8	4,871	4,8	6,445	8,8	8,461	12,8	11,019
0,9	4,905	4,9	6,490	8,9	8,517	12,9	11,090
1,0	4,940	5,0	6,534	9,0	8,574	13,0	11,162
1,1	4,975	5,1	6,580	9,1	8,632	13,1	11,235
1,2	5,011	5,2	6,625	9,2	8,690	13,2	11,309
1,3	5,047	5,3	6,671	9,3	8,748	13,3	11,383
1,4	5,082	5,4	6,717	9,4	8,807	13,4	11,456
1,5	5,118	5,5	6,763	9,5	8,865	13,5	11,530
1,6	5,155	5,6	6,810	9,6	8,925	13,6	11,605
1,7	5,191	5,7	6,857	9,7	8,985	13,7	11,681
1,8	5,228	5,8	6,904	9,8	9,045	13,8	11,757
+1,9	5,265	+5,9	6,951	+9,9	9,105	+13,9	11,832

TEMPÉRATURE.	TENSION.	TEMPÉRATURE.	TENSION.	TEMPÉRATURE.	TENSION.	TEMPÉRATURE.	TENSION.
°	mm	°	mm	°	mm	°	mm
+14,0	11,908	+18,0	15,357	+22,0	19,659	+26,0	24,988
14,1	11,986	18,1	15,454	22,1	19,780	26,1	25,138
14,2	12,064	18,2	15,552	22,2	19,901	26,2	25,288
14,3	12,142	18,3	15,650	22,3	20,022	26,3	25,438
14,4	12,220	18,4	15,747	22,4	20,143	26,4	25,588
14,5	12,298	18,5	15,845	22,5	20,265	26,5	25,738
14,6	12,378	18,6	15,945	22,6	20,389	26,6	25,891
14,7	12,458	18,7	16,045	22,7	20,514	26,7	26,045
14,8	12,538	18,8	16,145	22,8	20,639	26,8	26,198
14,9	12,619	18,9	16,246	22,9	20,763	26,9	26,351
15,0	12,699	19,0	16,346	23,0	20,888	27,0	26,505
15,1	12,781	19,1	16,449	23,1	21,016	27,1	26,663
15,2	12,864	19,2	16,552	23,2	21,144	27,2	26,820
15,3	12,947	19,3	16,655	23,3	21,272	27,3	26,978
15,4	13,029	19,4	16,758	23,4	21,400	27,4	27,136
15,5	13,112	19,5	16,861	23,5	21,528	27,5	27,294
15,6	13,197	19,6	16,967	23,6	21,659	27,6	27,455
15,7	13,281	19,7	17,073	23,7	21,790	27,7	27,617
15,8	13,366	19,8	17,179	23,8	21,921	27,8	27,778
15,9	13,451	19,9	17,285	23,9	22,053	27,9	27,939
16,0	13,536	20,0	17,391	24,0	22,184	28,0	28,101
16,1	13,623	20,1	17,500	24,1	22,319	28,1	28,267
16,2	13,710	20,2	17,608	24,2	22,453	28,2	28,433
16,3	13,797	20,3	17,717	24,3	22,588	28,3	28,599
16,4	13,885	20,4	17,826	24,4	22,723	28,4	28,765
16,5	13,972	20,5	17,935	24,5	22,858	28,5	28,931
16,6	14,062	20,6	18,047	24,6	22,996	28,6	29,101
16,7	14,151	20,7	18,159	24,7	23,135	28,7	29,271
16,8	14,241	20,8	18,271	24,8	23,273	28,8	29,441
16,9	14,331	20,9	18,383	24,9	23,411	28,9	29,612
17,0	14,421	21,0	18,495	25,0	23,550	29,0	29,782
17,1	14,513	21,1	18,610	25,1	23,692	29,1	29,956
17,2	14,605	21,2	18,724	25,2	23,834	29,2	30,131
17,3	14,697	21,3	18,839	25,3	23,976	29,3	30,305
17,4	14,790	21,4	18,954	25,4	24,119	29,4	30,479
17,5	14,882	21,5	19,069	25,5	24,261	29,5	30,654
17,6	14,977	21,6	19,187	25,6	24,406	29,6	30,833
17,7	15,072	21,7	19,305	25,7	24,552	29,7	31,011
17,8	15,167	21,8	19,423	25,8	24,697	29,8	31,190
+17,9	15,262	+21,9	19,541	25,9	24,842	+29,9	31,369

TEMPÉRATURE.	TENSION.	TEMPÉRATURE.	TENSION.	TEMPÉRATURE.	TENSION.	TEMPÉRATURE.	TENSION.
o	mm	o	mm	o	mm	o	mm
+30,0	31,548	+32,0	35,359	+33,0	37,410	+34,0	39,565
30,1	31,729	32,1	35,559	33,1	37,621	34,1	39,786
30,2	31,911	32,2	35,760	33,2	37,832	34,2	40,007
30,3	32,094	32,3	35,962	33,3	38,045	34,3	40,230
30,4	32,278	32,4	36,165	33,4	38,258	34,4	40,455
30,5	32,463	32,5	36,370	33,5	38,473	34,5	40,680
30,6	32,650	32,6	36,576	33,6	38,689	34,6	40,907
30,7	32,837	32,7	36,783	33,7	38,906	34,7	41,135
30,8	33,026	32,8	36,991	33,8	39,124	34,8	41,364
30,9	33,215	+32,9	37,200	+33,9	39,344	34,9	41,595
31,0	33,405					+35,0	41,827
31,1	33,596						
31,2	33,787						
31,3	33,980						
31,4	34,174						
31,5	34,368						
31,6	34,564						
31,7	34,761						
31,8	34,959						
+31,9	35,159						

§ 6. — Table des tensions de la vapeur d'alcool absolu, d'après Regnault.

TEMPÉRATURE.	TENSION.	TEMPÉRATURE.	TENSION.	TEMPÉRATURE.	TENSION.	TEMPÉRATURE.	TENSION.
o	mm	o	mm	o	mm	o	mm
0,0	12,73	4,0	16,62	8,0	21,31	12,0	27,19
0,1	12,82	4,1	16,73	8,1	21,45	12,1	27,36
0,2	12,91	4,2	16,84	8,2	21,58	12,2	27,53
0,3	13,01	4,3	16,95	8,3	21,72	12,3	27,70
0,4	13,10	4,4	17,05	8,4	21,85	12,4	27,87
0,5	13,19	4,5	17,16	8,5	21,99	12,5	28,04
0,6	13,28	4,6	17,27	8,6	22,12	12,6	28,21
0,7	13,37	4,7	17,38	8,7	22,25	12,7	28,38
0,8	13,46	4,8	17,48	8,8	22,39	12,8	28,55
0,9	13,56	4,9	17,59	8,9	22,52	12,9	28,72
1,0	13,65	5,0	17,70	9,0	22,66	13,0	28,89
1,1	13,74	5,1	17,82	9,1	22,80	13,1	29,07
1,2	13,84	5,2	17,93	9,2	22,94	13,2	29,25
1,3	13,93	5,3	18,04	9,3	23,08	13,3	29,43
1,4	14,03	5,4	18,16	9,4	23,23	13,4	29,61
1,5	14,12	5,5	18,27	9,5	23,37	13,5	29,79
1,6	14,22	5,6	18,38	9,6	23,51	13,6	29,97
1,7	14,31	5,7	18,50	9,7	23,65	13,7	30,15
1,8	14,41	5,8	18,61	9,8	23,79	13,8	30,33
1,9	14,50	5,9	18,73	9,9	23,94	13,9	30,51
2,0	14,60	6,0	18,84	10,0	24,08	14,0	30,69
2,1	14,70	6,1	18,96	10,1	24,23	14,1	30,88
2,2	14,79	6,2	19,08	10,2	24,38	14,2	31,07
2,3	14,89	6,3	19,20	10,3	24,53	14,3	31,26
2,4	14,99	6,4	19,32	10,4	24,68	14,4	31,45
2,5	15,09	6,5	19,44	10,5	24,83	14,5	31,64
2,6	15,19	6,6	19,56	10,6	24,99	14,6	31,84
2,7	15,29	6,7	19,68	10,7	25,14	14,7	32,03
2,8	15,39	6,8	19,80	10,8	25,29	14,8	32,22
2,9	15,49	6,9	19,92	10,9	25,44	14,9	32,41
3,0	15,59	7,0	20,04	11,0	25,59	15,0	32,60
3,1	15,69	7,1	20,17	11,1	25,75	15,1	32,80
3,2	15,79	7,2	20,30	11,2	25,91	15,2	33,01
3,3	15,90	7,3	20,43	11,3	26,07	15,3	33,21
3,4	15,00	7,4	20,55	11,4	26,23	15,4	33,41
3,5	16,10	7,5	20,68	11,5	26,39	15,5	33,61
3,6	16,21	7,6	20,81	11,6	26,55	15,6	33,82
3,7	16,31	7,7	20,93	11,7	26,71	15,7	34,02
3,8	16,41	7,8	21,06	11,8	26,87	15,8	34,22
3,9	16,52	7,9	21,19	11,9	27,03	15,9	34,42

TEMPÉRATURE.	TENSION.	TEMPÉRATURE.	TENSION.	TEMPÉRATURE.	TENSION.	TEMPÉRATURE.	TENSION.
o	mm	o	mm	o	mm	o	mm
16,0	34,62	20,0	44,00	24,0	55,70	28,0	70,02
16,1	34,84	20,1	44,27	24,1	56,04	28,1	70,49
16,2	35,05	20,2	44,54	24,2	56,37	28,2	70,89
16,3	35,27	20,3	44,81	24,3	56,70	28,3	71,29
16,4	35,48	20,4	45,08	24,4	57,03	28,4	71,69
16,5	35,70	20,5	45,35	24,5	57,37	28,5	72,09
16,6	35,91	20,6	45,61	24,6	57,70	28,6	72,49
16,7	36,13	20,7	45,88	24,7	58,03	28,7	72,89
16,8	36,34	20,8	46,15	24,8	58,36	28,8	73,29
16,9	36,56	20,9	46,42	24,9	58,70	28,9	73,69
17,0	36,77	21,0	46,69	25,0	59,03	29,0	74,09
17,1	37,00	21,1	46,98	25,1	59,38	29,1	74,53
17,2	37,23	21,2	47,26	25,2	59,73	29,2	74,96
17,3	37,45	21,3	47,55	25,3	60,08	29,3	75,39
17,4	37,68	21,4	47,83	25,4	60,43	29,4	75,82
17,5	37,91	21,5	48,12	25,5	60,78	29,5	76,25
17,6	37,14	21,6	48,40	25,6	61,13	29,6	76,68
17,7	38,36	21,7	48,69	25,7	61,48	29,7	77,12
17,8	38,59	21,8	48,97	25,8	61,83	29,8	77,55
17,9	38,82	21,9	49,26	25,9	62,18	29,9	77,98
18,0	39,05	22,0	49,54	26,0	62,53	30,0	78,41
18,1	39,29	22,1	49,84	26,1	62,90		
18,2	39,53	22,2	50,14	26,2	63,27		
18,3	39,77	22,3	50,44	26,3	63,64		
18,4	40,01	22,4	50,74	26,4	64,01		
18,5	40,25	22,5	51,04	26,5	64,37		
18,6	40,49	22,6	51,34	26,6	64,74		
18,7	40,73	22,7	51,64	26,7	65,11		
18,8	40,97	22,8	51,94	26,8	65,48		
18,9	41,21	22,9	52,24	26,9	65,85		
19,0	41,45	23,0	52,54	27,0	66,22		
19,1	41,71	23,1	52,86	27,1	66,60		
19,2	41,96	23,2	53,17	27,2	66,99		
19,3	42,22	23,3	53,49	27,3	67,38		
19,4	42,47	23,4	53,81	27,4	67,77		
19,5	42,73	23,5	54,12	27,5	68,15		
19,6	42,98	23,6	54,44	27,6	68,54		
19,7	43,24	23,7	54,75	27,7	68,93		
19,8	43,49	23,8	55,07	27,8	69,31		
19,9	43,75	23,9	55,38	27,9	69,70		

§ 7. — Tensions de vapeur de quelques liquides volatils ou gaz liquéfiés.

TEMPÉRATURE.	TENSIONS EN CENTIMÈTRES DE MERCURE							
	Acide sulfureux.	Oxyde de méthyle.	Chlorure de méthyle.	Ammoniaque.	Hydrogène sulfuré.	Acide carbonique.	Protoxyde d'azote.	Cyanogène.
— 30	28.7	57.6	58	86	//	//	//	//
— 25	37.4	71.6	72	110	375	1300	1570	//
— 20	48	88	88	140	444	1515	1760	79
— 15	60.8	108	108	174	520	1760	1970	111
— 10	76.3	131	131	215	608	2035	2200	140
— 5	94.7	157	158	262	707	2345	2460	174
0	116.5	188	189	318	821	2700	2740	204
5	142	223	225	383	950	3070	3060	240
10	180	263	267	457	1090	3500	3420	290
15	206.5	308	313	542	1250	3965	3780	335
20	246	359	367	639	1415	4470	4200	380
25	292	415	427	748	1600	5020	4670	//
30	343	478	494	870	1800	5610	5170	//
35	402	//	570	1007	2020	6245	5730	//
40	467	//	//	1160	2260	6920	6340	//
45	540	//	//	1330	2500	7332	//	//
50	622	//	//	1516	2780	//	//	//
55	742	//	//	1722	3070	//	//	
60	812	//	//	1950	3375	//	//	//
Point d'ébullition sous 76 cent.	− 10,08	−23,65	− 23,73	−38,5	−61,8	−78,2	−87,9	−20,7

TENSIONS DE VAPEUR DE DIVERS LIQUIDES.

TEMPÉRATURE.	TENSIONS EN MILLIMÈTRES DE MERCURE.													
	Alcool méthylique.	Éther.	Sulfure de carbone.	Essence de térébenthine.	Chloroforme.	Benzine.	Sesquichlorure de carbone.	Chlorure d'éthyle.	Bromure d'éthyle.	Iodure d'éthyle.	Acétone.	Bromure d'éthylène.	Trichlorure de phosphore.	Chlorure de cyanogène.
— 30	0,3	″	″	″	″	″	″	11	3,2	″	″	″	″	6,8
— 20	0,6	6,9	4,7	″	″	0,58	0,98	18,8	5,9	″	″	0,17	″	14,8
— 10	1,35	11,5	7,9	0,2	″	1,3	1,85	30,2	10,1	″	″	0,25	″	27,0
0	2,7	18,4	12,8	0,3	″	2,5	3,3	46,5	16,5	4,2	″	0,4	3,8	44,4
10	5	28,7	19,9	0,45	16	4,5	5,6	69,1	25,7	6,9	″	0,65	6,3	68,2
20	8,9	42,3	29,8	0,69	24,7	7,6	9,1	99,6	38,7	11	18	1,1	10	100,2
30	15	63,5	43,5	1,1	37	12	14,2	139,9	56,5	16,9	28	1,7	15,5	142,7
40	24,4	90,7	61,7	1,7	53,5	18,4	21,5	162	80,2	25,2	42	2,7	23,4	198,8
50	38,2	126,5	85,7	2,7	75,5	27,1	31,5	257,9	111,3	36,4	60,3	4,3	34,1	272
60	58	172,5	116,4	4,1	104,2	39	44,8	340	151,2	51,2	86	6,6	48,6	366,4
70	85,7	230,5	155	6,1	140,7	54,7	62,1	440,5	201,5	″	118,9	9,8	67,4	487,4
80	124	302,3	203	9,1	186,5	75,2	84,3	561,4	263,9	″	161,1	14,4	″	″
90	174	390	262	13,1	243	101,3	112,1	704,7	339,9	″	214,2	20,7	″	″
100	240	495	332	18,6	311	134	146,7	872,3	431,2	″	279,7	29	″	″
110	326	621	416	25,7	393	171,5	188,7	″	539,4	″	359,4	40	″	″
120	434	772	515	34,9	488	223,5	239,4	″	665,8	″	454,7	54,5	″	″
130	570	″	630	46,4	600	282,5	299,7	″	811,6	″	567	72,6	″	″
140	734	″	760	60,5	728	352	371	″	978	″	697,5	95	″	″
150	937	″	910	77,5	873	433	454,3	″	″	″	″	123	″	″
160	″	″	″	97,5	″	″	551,3	″	″	″	″	157	″	″
170	″	″	″	121	″	″	663,4	″	″	″	″	198	″	″
180	″	″	″	147	″	″	792,4	″	″	″	″	246	″	″
190	″	″	″	177	″	″	939,9	″	″	″	″	302	″	″
200	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	″	367	″	″
210	″	″	″	″	″	+	″	″	″	″	″	441	″	″
Points d'ébullition à 76 cent.	66,78	34,97	46,20	159,2	60,16	80,36	76,5	12,5	38,37	72,2	56,3	131,6	10,8	12,66

§ 8. — Tension de la vapeur de mercure (Regnault).

DEGRÉS.	MILLI-MÈTRES.	DEGRÉS.	MILLI-MÈTRES.	DEGRÉS.	MILLI-MÈTRES.	DEGRÉS.	MILLI-MÈTRES.
0	0,02	170	8,091	290	194,46	410	1864
»	»	180	11,000	300	242,15	420	2178
50	0,113	190	14,84	310	299,69	430	2533
»	»	200	19,90	320	368,73	440	2934
90	0,514	210	26,35	330	450,91	450	3384,35
100	0,746	220	34,70	340	548,35	460	3888
110	1,073	230	45,35	350	663,18	470	4450
120	1,534	240	58,82	360	797,74	480	5062
130	2,175	250	75,75	370	954,65	490	5761
140	3,059	260	96,73	380	1139,65	500	6520,25
150	4,266	270	123,01	390	1346,71	510	7354
160	5,900	280	155,17	400	1587,96	520	8265

§ 9. — Solubilités de quelques gaz dans l'eau.

D'après Bunsen et Carius.

	0 DEGRÉ.	5 DEGRÉS.	10 DEGRÉS.	15 DEGRÉS.	20 DEGRÉS.
Azote	0,02035	0,01794	0,01607	0,01478	0.01403
Hydrogène	0,01930	0,01930	0,01930	0,01930	0,01930
Oxygène	0,04114	0,03628	0,03250	0,02989	0,02838
Acide carbonique	1,7967	1,4497	1,1847	1,0020	0,9014
Oxyde de carbone	0,03287	0,02920	0,02635	0,02432	0,02312
Protoxyde d'azote	1,3052	1,0954	0,9196	0,7778	0,6700
Protocarbure d'hydrogène	0,05449	0,04885	0,04372	0,03900	0,03499
Éthylène	0,2563	0,2153	0,1837	0,1615	0,1488
Hydrogène sulfuré	4,3706	3,9652	3,5858	3,3012	2,9053
Acide sulfureux	79,784	67,485	56,647	49,033	39,374
Ammoniaque	1049,6	917,9	812,8	743,1	654,0
Air	0,02475	0,02179	0,01953	0,01822	0,01704

SOLUBILITÉS DE QUELQUES GAZ DANS L'ALCOOL.

	0 DEGRÉ.	5 DEGRÉS.	10 DEGRÉS.	15 DEGRÉS.	20 DEGRÉS.
Acide carbonique.........	4,3295	3,8908	3,5140	3,1993	2,9465
Protoxyde d'azote........	4,1780	3,8442	3,5408	3,2678	3,0253
Formène............... ..	6,52259	0,50861	0,49535	0,48280	0,47096
Éthylène.................	3,5950	3,3234	3,0859	2,8825	2,7131
Hydrogène sulfuré........	17,891	14,776	11,992	9,539	7,415
Acide sulfureux...........	328,62	251,67	190,31	144,55	114,48

SOLUBILITÉ DE L'AIR DANS L'EAU.

1 VOLUME D'EAU sous une pression de $0^m,76$ de mercure à $t°$ dissout :		1 VOLUME D'EAU sous une pression de $0^m,76$ de mercure à $t°$ dissout :	
Température.	Volume.	Température.	Volume.
0	0,02471	11	0,01916
1	0,02406	12	0,01882
2	0,02345	13	0,01851
3	0,02287	14	0,01822
4	0,02237	15	0,01795
5	0,02179	16	0,01771
6	0,02128	17	0,01750
7	0,02080	18	0,01732
8	0,02034	19	0,01717
9	0,01992	20	0,01704
10	0,01953		

§ 10.

Voici les sujets qui vont être traités dans le Livre III.

Dans un premier Chapitre on décrira les *vases employés pour les mesures gazométriques,* tubes gradués, éprouvettes, etc.

Un deuxième Chapitre sera consacré aux instruments *de combustion,* tels que les *eudiomètres,* auxquels il conviendrait de joindre la *bombe calorimétrique,* décrite dans mon *Traité de Calorimétrie chimique.*

Enfin un troisième et dernier Chapitre résumera brièvement le principe, la description et l'emploi des *appareils spéciaux,* imaginés par plusieurs observateurs, tels que Regnault, Bunsen, Doyère, Schlœsing, Timiriaseff, Orsat, Léo Vignon, Dupré, Hempel, etc.



CHAPITRE PREMIER.

MESURE DES GAZ. — TUBES ET ÉPROUVETTES GRADUÉS.

§ 1. — Conditions des mesures.

La mesure des volumes gazeux s'effectue dans des tubes ou éprouvettes graduées, sur la cuve à mercure; les conditions de température et de pression étant rigoureusement définies, et le mercure ne dissolvant pas les gaz en proportion sensible.

Les mesures sur l'eau ou sur d'autres liquides offrent un triple inconvénient : d'une part ces liquides dissolvent les gaz examinés en proportions notables; d'autre part, ils sont nécessairement saturés des gaz de l'air, — les opérations analytiques générales ne pouvant avoir lieu en dehors de son contact, — et par suite ces liquides cèdent aux mélanges manipulés tout ou partie des gaz qu'ils ont dissous. Enfin les liquides susceptibles d'être employés possèdent une tension de vapeur très notable; tandis que celle du mercure à la température ordinaire est si faible qu'on la néglige d'ordinaire.

§ 2. — Pression.

La définition de la pression s'effectue à l'aide du baromètre ; à la condition que le niveau du mercure dans les éprouvettes soit exactement le même que dans la cuve à mercure environnante : ce que l'on vérifie à distance, à l'aide d'une lunette. On peut à la rigueur se borner à une loupe, tenue verticalement, de telle façon qu'un même plan horizontal passe par le niveau du mercure et le centre de l'œil (*fig.* 71).

Si l'on emploie dans les éprouvettes des liquides comme dissolvants, ils nagent ensuite à la surface du mercure de la cuve, et il est néces-

saire de tenir compte de la pression qu'ils exercent, en raison de leur hauteur au-dessus du mercure et de leur densité (*fig.* 72).

Fig. 71.

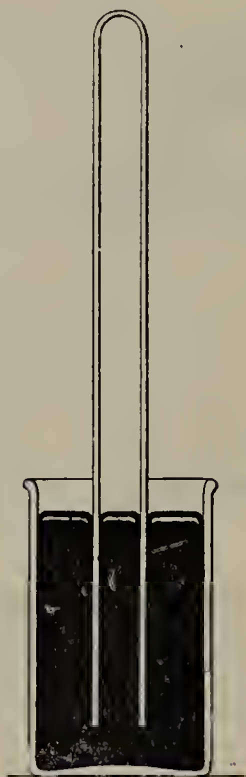
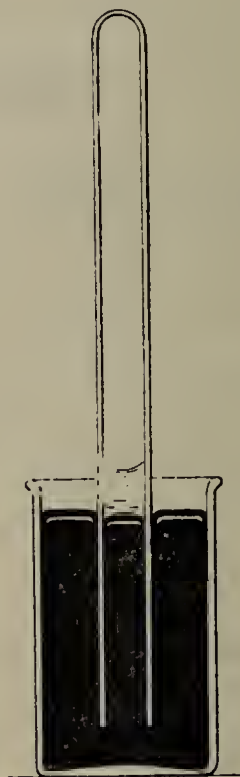


Fig. 72.



§ 3. — Température.

La définition de la température des gaz contenus dans les éprouvettes est plus délicate; surtout si l'on opère sur des volumes supérieurs à 20^{cm^3} ou 25^{cm^3}. Il ne suffit pas, en effet, de plonger un thermomètre dans un gaz pour avoir sa température; la faible capacité calorifique des gaz et les effets du rayonnement des corps solides voisins sur le thermomètre s'opposant à ce que celui-ci puisse donner ainsi la véritable température du gaz.

Divers procédés peuvent être suivis :

1° Bunsen a proposé de consacrer aux analyses gazeuses une chambre spéciale : à température connue et lentement variable, laquelle est réputée être celle des gaz contenus dans les récipients. On doit en outre faire toutes les lectures à distance.

Ce n'est pas tout. La présence des observateurs faisant varier la température, il est nécessaire de ne pratiquer la lecture qu'un certain temps après l'exécution des manipulations; ce qui rend les analyses lentes et pénibles.

2° Regnault a recours à un autre procédé, procédé excellent, lequel consiste à entourer les tubes qui contiennent les gaz à mesurer, au moyen d'un grand cylindre rempli d'eau. On détermine la tem-

pérature de cette eau avec un bon thermomètre, à $\frac{1}{10}$ de degré près, et cela au moment même de la lecture de la graduation des tubes. On prend la précaution d'agiter cette eau continuellement, pour y maintenir une température uniforme ; ce que l'on vérifie d'ailleurs en plongeant le thermomètre à différentes hauteurs. On ramène au besoin cette eau toujours à la même température, par addition d'eau chaude ou froide.

Cette façon de résoudre le problème exclut la plupart des manipulations analytiques et en particulier l'emploi des dissolvants, et elle entraîne l'emploi d'appareils spéciaux, lesquels seront décrits plus loin.

3° On peut opérer plus simplement et avec une précision suffisante en employant des *tubes gradués* de petit diamètre, sur une grande cuve à mercure profonde. Ces tubes jaugent au plus 20^{cm^3} à 15^{cm^3}; ils sont divisés en dixièmes de centimètre cube sur le verre. A l'œil, ou avec une forte loupe, on peut estimer le dixième de division, c'est-à-dire $\frac{1}{100}$ de centimètre cube.

Ces tubes ont un diamètre de 10^{mm} à 12^{mm} et ils peuvent être enfoncés en totalité sous le mercure, dans les trous verticaux de la cuve placés près de la paroi, trous profonds de 25^{cm} et dont le diamètre est de $3^{cm},5$ (on les a décrits à la page 52). Le contact d'une grande masse de mercure a pour effet de communiquer aux gaz une température uniforme et identique, dans les mesures exécutées à de courts intervalles. Il faut seulement avoir soin de tenir les tubes avec une pince de bois, ou par l'intermédiaire de morceaux de liège, de façon à éviter de les échauffer.

On fait les lectures rapidement. Celles-ci s'exécutent à travers la petite glace médiane, située sur l'une des parois de la cuve (*fig.* 20, p. 51); en ayant soin d'établir une parfaite égalité de niveau de la surface du mercure, au dedans du tube et dans la cuve.

En opérant avec précaution, on peut ainsi exécuter des analyses à $\frac{1}{500}$ près du volume total mesuré; sans recourir à des appareils spéciaux et sans avoir besoin de faire aucune correction pour la température et la pression. On répète deux ou trois fois les lectures, chaque fois après nouvelle immersion.

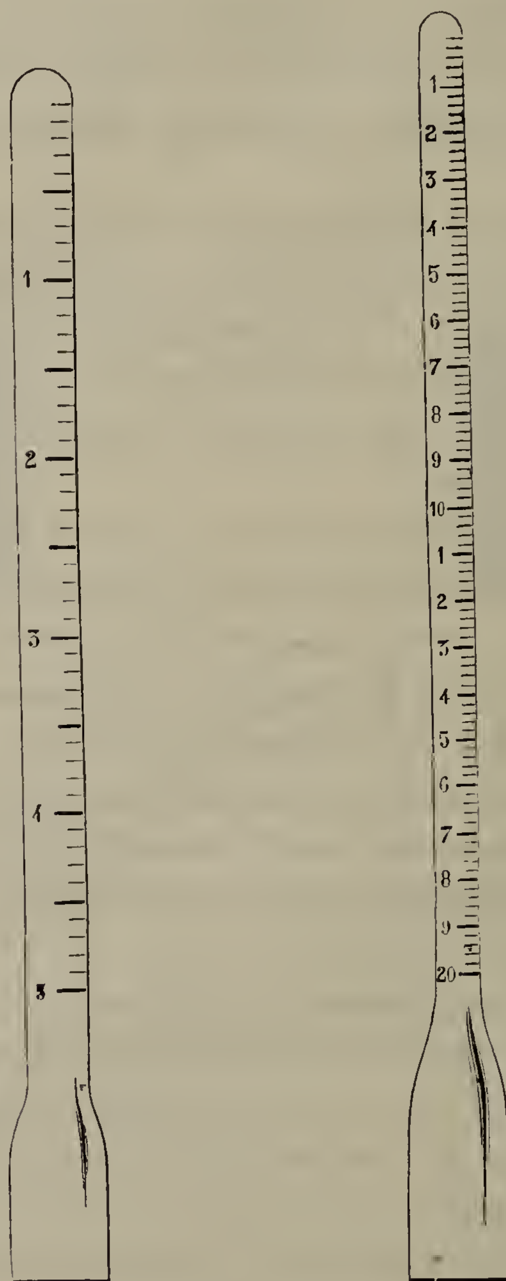
La température même du mercure est prise dans le mercure, à l'aide d'un thermomètre sensible au dixième de degré. La masse énorme du mercure de la grande cuve, comparée à celle du tube, je le répète, en assure la permanence.

On emploie aussi des tubes ou cloches gradués de dimensions différentes, par exemple de 50^{cm^3} divisés en demi-centimètres cubes, et

même de 100^{cm^3} à 300^{cm^3}. Mais les analyses exécutées avec ces cloches sont beaucoup moins exactes, à cause de l'impossibilité de connaître la température exacte des gaz.]

En sens inverse et d'une façon plus exacte, on se sert de tubes plus petits, jaugeant 5^{cm^3} et même 2^{cm^3} sous la même longueur (*fig.* 73

Fig. 73. Fig. 74.



et 74). Les derniers tubes sont divisés en cinquantièmes de centimètre cube, et il est facile d'estimer $\frac{1}{500}$ de centimètre cube. Comme on peut les enfoncer sous le mercure et en régler ainsi très exactement la température, ces tubes permettent d'obtenir une grande précision. Ils sont surtout précieux par les analyses des gaz obtenues dans les études de physiologie végétale, ou bien sur des quantités de matière très petites.

Au lieu d'opérer à la température ambiante, comme ci-dessus, on

peut opérer à des températures différentes, lorsque le gaz est entouré d'une enceinte d'eau à température exactement mesurée.

Cependant les mesures de ce genre ne sont guère effectuées pour l'analyse des gaz qu'à une température spéciale, celle de 100°, à laquelle l'eau prend l'état gazeux : condition qui permet d'en mesurer le volume au cours des analyses eudiométriques (*fig.* 54, p. 121).

§ 4. — Dessiccation des gaz.

Les résultats des analyses doivent toujours être rapportés à des gaz secs: ce qui est réalisable en traitant les gaz, avant chaque mesure, par une goutte d'acide sulfurique concentré. Ceci, bien entendu, à la condition qu'ils ne renferment aucun composé absorbable immédiatement par cet agent.

On introduit une goutte d'acide dans une éprouvette vide, on remplit celle-ci de mercure, avant d'y faire arriver le gaz; de telle façon que la goutte d'acide se répartit sur les parois intérieures. Puis on transvase le gaz dans le tube gradué mesureur.

Si le gaz renferme un corps susceptible de réagir sur l'acide sulfurique, sans contenir aucun gaz réagissant sur la potasse, on peut le dessécher : soit à l'aide d'un fragment de potasse fondu, humecté de façon à le débarrasser de toute bulle d'air superficielle; soit même à l'aide d'une solution de potasse *saturée* à froid, solution dans laquelle la vapeur d'eau ne possède qu'une tension négligeable.

Quant aux gaz altérables à la fois par la potasse et par l'acide sulfurique, on les dessèche à l'aide d'un fragment de chlorure de calcium; mais alors la dessiccation n'est pas instantanée.

On peut, d'ailleurs, mesurer des gaz saturés de vapeur d'eau, toutes les fois qu'il ne s'agit pas de gaz acides susceptibles de former des combinaisons avec l'eau. Mais il est alors nécessaire de les faire passer, avant et après les réactions, dans une éprouvette à parois mouillées. Il ne suffit pas de les avoir mis en contact avec des réactifs dissous dans l'eau, en raison de la diminution de tension produite par ces réactifs, à moins que les dissolutions ne soient très étendues.

En opérant ainsi, les volumes mesurés sont toùs accrus de la tension de la vapeur d'eau. Pour obtenir des nombres absolus, il serait donc nécessaire de les réduire tous de cette quantité, d'après la température et les Tables de tension (p. 205). Cependant cette réduction est inutile, lorsqu'il s'agit de déterminer seulement des rapports.

Lorsque les gaz ont été en contact avec des liquides absorbants neutres, autres que l'eau, tels que l'alcool, il est nécessaire de tenir

compte de la tension de vapeur de ces liquides, suivant la température. On peut aussi les éliminer à l'aide d'un agent convenable, tel que l'acide sulfurique concentré pour l'alcool. Quand ces dissolvants sont des carbures d'hydrogène, leur élimination n'est pas toujours possible. Si le dissolvant émet des vapeurs alcalines (chlorure cuivreux ammoniacal), ou acides (chlorure cuivreux en solution chlorhydrique), on doit éliminer ces vapeurs par des agents chimiques sans tension propre.

§ 5. — Nettoyage des tubes.

Les éprouvettes doivent être nettoyées avec soin. Quand elles sont neuves, on y passe une solution alcaline étendue; on frotte avec une baguette de bois entourée de papier buvard. On lave ensuite à l'eau distillée, et l'on sèche à l'étuve. On les conserve sur un portoir, l'orifice en bas, déposés sur un morceau de papier non collé.

Les tubes gradués doivent être maintenus très propres. Au moment de s'en servir, on les essuie à l'intérieur avec une baguette de bois entourée de papier buvard sec. Pour les remplir entièrement de mercure, sans bulles d'air adhérentes aux parois du verre, on observe les précautions indiquées (p. 67 et 68). Il ne faut employer pour ce nettoyage ni fer, ni verre, afin d'éviter de rayer les éprouvettes, ce qui en déterminerait à la longue la rupture.

Quand les éprouvettes ont contenu des dissolvants, il faut aussitôt que possible les nettoyer, le contact prolongé des alcalis ou des acides concentrés attaquant le cristal. Le chlorure cuivreux acide et divers autres agents laissent un dépôt adhérent, etc. Le lavage à l'eau suffit pour enlever les acides et les alcalis solubles. Pour la baryte et la chaux, on fait un lavage aux acides étendus. Pour le chlorure cuivreux, il faut laver d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec de l'eau, etc., etc.

§ 6. — Graduation.

Les mesures gazeuses s'exécutent avec des tubes pourvus d'une échelle de divisions indiquant des volumes.

La graduation peut être faite de deux manières : d'une façon absolue, ou relative. Dans tous les cas, elle repose sur des pesées.

Pour jauger la capacité qui répond à une division déterminée, on remplit le vase avec un liquide de densité connue, pris à une température connue, jusqu'au niveau de la division.

On a alors entre le poids de ce liquide p, déterminé par l'expérience, (c'est le jaugeage), le volume inconnu V_t du vase (c'est-à-dire du gaz qu'il contenait) et la densité D_t à la température t, la relation

$$p = V_t D_t,$$

laquelle permet de calculer V_t.

D_t étant, d'après sa définition, un coefficient que l'on trouve dans les livres, ou que l'on calcule en fonction de la densité à 0° et du coefficient de dilatation du liquide, on obtient la valeur V_t par la détermination de p à l'aide d'une balance. Par suite, il y a avantage à employer un liquide de densité considérable, comme le mercure, lorsque le volume à déterminer est petit.

Au contraire, si le volume est grand, il n'y a plus avantage à employer le mercure; l'eau suffit. Si, par exemple, il s'agit de jauger un vase d'un litre, en se servant de mercure, on aurait à déterminer un poids d'environ 13^{kg},5 : en se servant d'eau, on aura seulement à déterminer un poids d'environ 1^{kg}. Or, avec les balances de précision que l'on a ordinairement, on peut déterminer avec une précision relative beaucoup plus grande un poids de 1^{kg} qu'un poids de 13^{kg}. C'est pourquoi, dès que les volumes à jauger atteignent une centaine de centimètres cubes, les jaugeages se font à l'eau.

L'équation donnée plus haut détermine le volume V_t du vase à la température t à laquelle a été fait le jaugeage. Or il est facile de déterminer ce volume à toute température θ, connaissant le coefficient de dilatation du vase K. On a, en effet, entre les volumes V_t et V_θ du vase à ces deux températures, la relation

$$V_\theta = V_t[1 + K(\theta - t)].$$

La graduation absolue est telle que le plan normal à l'axe du tube, et passant par une division déterminée, comprend à partir du fond un volume exactement chiffré par les indications inscrites, ce volume étant compté soit depuis le fond, soit en sens inverse. On définit ce volume d'après des pesées de mercure, en s'arrangeant pour rendre le ménisque parfaitement horizontal : soit en ajoutant au mercure une trace de métal étranger; soit et mieux en versant à sa surface une solution étendue de chlorure de mercure.

§ 7. — Correction du ménisque.

L'emploi d'un tube ainsi gradué, ou vérifié par ce procédé, exige certaines corrections.

En effet, considérons une éprouvette cylindrique graduée, contenant un gaz et reposant sur un liquide. Deux cas peuvent se présenter : le liquide peut mouiller le verre (ex. : eau); ou ne pas le mouiller (ex. : mercure), lors de l'emploi dans les mesures gazométriques.

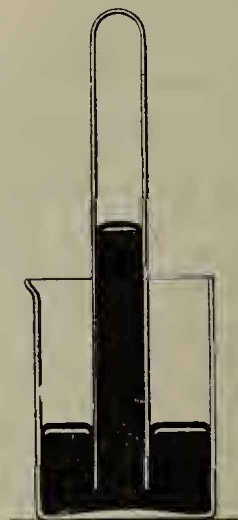
Examinons d'abord le cas d'un liquide tel que le mercure, qui ne mouille pas le verre.

Soit la figure 75 qui représente un tube à fond fermé inférieur, et

Fig. 75.



Fig. 76.



librement ouvert dans l'air; et la figure 76 qui représente le tube à fond fermé supérieur, c'est-à-dire renversé sur une cuve à mercure et contenant un certain volume de gaz.

C'est ce dernier cas que nous allons d'abord examiner. Le tube étant rempli de gaz jusqu'à une certaine division, cette division peut être estimée de deux manières : ou bien elle répond au plan horizontal qui passe par le contact du verre et du mercure; ou bien elle répond au plan tangent à la surface du mercure. Dans le premier cas, le volume gazeux réel est inférieur à celui de la graduation, d'une quantité égale au volume occupé par le ménisque. Dans le second cas, le volume gazeux réel est au contraire supérieur d'une quantité complémentaire à ce même volume. On doit donc le connaître exactement pour chaque diamètre du tube. Lorsque le diamètre intérieur est de 10^{mm} à 12^{mm}, le volume du ménisque compris entre les deux plans ci-dessus représente sensiblement les deux tiers du volume total compris entre ces deux plans; c'est-à-dire, qu'il est mesuré par les deux tiers de la graduation intermédiaire. En effet, on peut, dans la plupart des cas, sans erreur sensible, assimiler la surface du ménisque à celle d'un paraboloïde de révolution.

On sait que, si l'on coupe un pareil solide par un plan perpendiculaire à son axe, on détermine un segment de volume égal au tiers de

celui du cylindre ayant pour base la section déterminée par le plan dans le paraboloïde et pour hauteur la distance de ce plan au sommet du paraboloïde.

Or, dans la lecture du volume gazeux, ce que l'on a négligé, c'est l'espace compris entre le plan tangent au sommet du ménisque (du paraboloïde) et la surface de ce ménisque : volume sensiblement égal, d'après ce qui précède, aux deux tiers du cylindre ayant pour base la section de l'éprouvette et pour hauteur la flèche du ménisque. Si donc on désigne par n le nombre de divisions et de fractions de divisions correspondant au sommet du ménisque et par n' le nombre correspondant à la section du tube où le ménisque rencontre l'éprouvette, on aura pour expression du volume corrigé, dans le cas d'un liquide mouillant le verre (eau)

$$v = n - \tfrac{2}{3}(u - u'),$$

et dans le cas d'un liquide ne mouillant pas le verre (mercure)

$$v = n + \tfrac{2}{3}(n' - n).$$

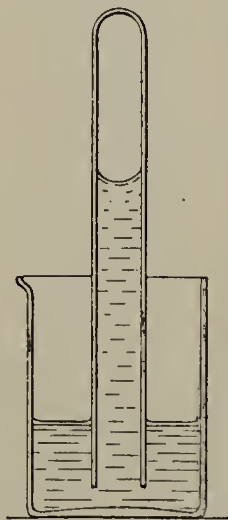
Telles sont les corrections à faire, lorsque les gaz sont mesurés sur le mercure, sans liquide intermédiaire.

Mais ces corrections changent de signe lorsqu'on emploie un

Fig. 77.



Fig. 78.



absorbant liquide, tel que l'eau qui mouille le verre; le ménisque étant alors concave, au lieu d'être convexe. Elles sont d'ailleurs déterminées par des principes analogues (*fig.* 77 et 78).

§ 8. — Graduation sans correction.

Pour éviter ces corrections, au moins celles relatives à la capillarité du mercure, il est préférable de graduer les tubes d'une façon relative; c'est-à-dire dans des conditions telles que, la lecture de la division, faite au contact du mercure et du verre, indique immédiatement le volume du gaz intérieur.

On y parvient par l'artifice suivant : on pèse le tube vide (*fig.* 79), puis on remplit ce tube exactement de mercure, sans y laisser la moindre bulle d'air; on appuie une rondelle de verre sur l'orifice, de

Fig. 79.



Tube vide.

Fig. 80.

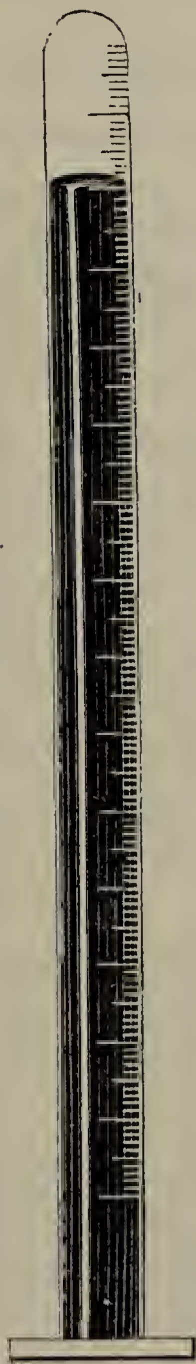


façon à enfermer dans le tube une quantité de liquide exactement définie, sans aucune trace d'air. On pèse le tout, sans enlever la rondelle placée sur l'orifice situé en haut à ce moment. On connaît ainsi le poids de mercure qui le remplit, à une température définie,

et, par suite, d'après la densité du liquide, le volume total qui répond à la capacité intérieure du tube.

Cela fait, on retourne ce tube, avec la rondelle qui le clôt et qui se trouve alors à sa partie inférieure. On écarte légèrement celle-ci en l'inclinant, de façon à faire écouler une certaine quantité de mercure qui se trouve remplacée par de l'air, montant à la partie supérieure du tube (*fig.* 80). On réapplique aussitôt la rondelle, et on lit sur la graduation le volume d'air introduit, toujours sans retourner le tube (*fig.* 81). On pèse, d'autre part, le poids du mercure écoulé : soit

Fig. 81.



directement; soit indirectement par une seconde pesée du tube. Ce poids représente exactement le volume de la capacité supérieure qui vient d'être remplie d'air, sans aucune correction de pression ou

autre. Comme ce poids doit être divisé par un chiffre voisin de 10000, d'après la densité du mercure, on voit que les volumes gazeux sont ainsi mesurés avec une très grande exactitude.

En exécutant cinq à six pesées de ce genre, on peut vérifier la graduation du tube, et au besoin tracer une courbe de correction donnant la relation exacte entre les graduations de l'échelle et les volumes réels. Le constructeur doit inscrire les résultats de cette courbe sur le tube lui-même.

Je fais construire mes tubes et je les vérifie dans ces conditions.

Tel est le seul procédé qui donne des indications exactes, au voisinage du sommet de l'éprouvette, à cause de sa courbure hémisphérique.

Dans la région cylindrique située plus bas, si le tube a été bien choisi, il y a proportionnalité presque exacte entre les longueurs et les volumes.

Dans tous les cas, en procédant par lectures successives, les différences observées entre les lectures de volume, au cours d'une série d'opérations avec le mercure, ou en présence du même liquide, sont évidemment indépendantes de la forme du ménisque.

Ce procédé est exact et indépendant de toute correction.

Cependant, au lieu de procéder comme il vient d'être dit, les constructeurs ont eu jusqu'ici l'habitude de procéder autrement, en évaluant à part l'erreur de lecture relative au ménisque.

A cet effet ils se bornent à peser le tube renversé, le bout clos en bas, puis à y ajouter successivement du mercure et à peser chaque fois. Les différences des pesées successives sont toujours proportionnelles aux différences des volumes; mais la mesure de chacun de ceux-ci, pris isolément, comporte l'erreur du ménisque, erreur qu'il convient d'évaluer.

Voici comment on peut faire cette évaluation :

Supposons d'abord la position du tube indiquée à la figure 75, laquelle est inverse de celle des lectures du gaz faites sur le mercure (*fig.* 76).

Dans ce cas, il suffit de verser à la surface du mercure une solution étendue de chlorure mercurique et d'agiter; la surface du mercure est attaquée et elle devient aussitôt horizontale. On lit alors la graduation passant par le plan supérieur du métal. La différence entre la lecture ainsi faite et la lecture primitive indique l'erreur de volume gazeux commise en lisant au plan tangent supérieur : c'est la *correction du ménisque,* c'est-à-dire le volume qu'il faut ajouter au volume du gaz, lu au plan de contact du verre et du mercure.

Or, d'après ce mode de procéder, pour avoir une graduation correcte, on est obligé de faire une série de doubles lectures de ce genre : l'une directe, l'autre avec addition de chlorure de mercure. Cette addition même, si elle n'est pas faite avec grande précaution, ne fournira pas toujours un plan de séparation absolument net.

Quoi qu'il en soit, les lectures faites avec des tubes ainsi gradués sont correctes. Mais il est nécessaire de savoir d'avance si leur graduation répond au plan tangent supérieur, ou bien au plan de contact du mercure et du verre; tandis que, d'après la méthode nouvelle que j'ai indiquée, le volume se lit directement.

En ce qui touche le ménisque répondant à une surface d'eau ou d'un autre liquide, les lectures doivent être corrigées d'une quantité déterminée au cathétomètre, de façon à mesurer l'intervalle réel des deux plans : plan tangent et plan de contact. On en a donné une expression approchée plus haut, expression moins exacte que la présente relative aux lectures sur le mercure. C'est pourquoi on doit toujours s'efforcer de rapporter les mesures précises à des surfaces de mercure.



CHAPITRE II.

INSTRUMENTS DE COMBUSTION.

Parmi les méthodes quantitatives d'analyse des gaz, l'une des plus générales consiste à opérer par combustion; cette méthode étant applicable particulièrement aux gaz combustibles, brûlés par l'oxygène ou par un corps oxydant.

Les procédés de dosage employés pour appliquer cette méthode sont des procédés de poids ou de volume. En poids, ils rentrent dans les méthodes de l'analyse chimique ordinaire, et reposent en général sur l'emploi de composés oxydants agissant d'une façon progressive : tels que l'oxyde de cuivre, ou le chromate de plomb. Ce sont les procédés classiques de l'analyse organique; nous n'y insisterons pas.

On peut d'ailleurs réaliser les combustions directes à l'aide de l'oxygène comprimé à 25^{atm} dans la bombe calorimétrique; puis en extraire les produits de combustion et les recueillir par aspiration dans les appareils destinés à être pesés : j'ai décrit cette méthode dans mon *Traité pratique de Calorimétrie chimique*.

Les mesures gazométriques proprement dites, fondées sur la mesure des volumes gazeux, s'appliquent surtout à la combustion des gaz par l'oxygène libre, sous une pression voisine de la pression ordinaire; combustion effectuée en général d'une façon vive et explosive. On la détermine ordinairement à l'aide d'une étincelle électrique. C'est ce que l'on appelle particulièrement la *méthode eudiométrique*.

L'étude analytique des gaz combustibles, spécialement celle des carbures d'hydrogène, repose aussi sur la combustion de ces gaz par un excès d'oxygène, avec mesure exacte des trois quantités suivantes :

Volume du gaz initial;
Diminution de volume produite par la combustion;
Volume de l'acide carbonique final.

Ces trois quantités sont ce qu'on appelle les *équations eudiométriques*.

La combustion doit être effectuée dans un vase assez résistant pour résister à l'explosion, et il est bon d'exécuter celle-ci avec les quantités les plus petites possibles d'oxygène pour une combustion totale, et sans addition de gaz étranger non combustible.

Lorsque le volume du mélange explosif ne surpasse pas 3^{cm^3} à 4^{cm^3}, ce volume étant déterminé avec précision, on peut en provoquer la combustion au sein d'une éprouvette ordinaire non graduée, à parois un peu épaisses, de 20^{cm^3} à 50^{cm^3}, par exemple. On la détermine à l'aide de fils de platine disposés conformément à la figure 82.

L'explosion doit être franche. Dans aucun cas, on ne doit faire passer plus d'une ou deux étincelles, sous peine de risquer de provoquer des réactions secondaires, telles que l'oxydation croissante de l'azote contenu dans les mélanges.

Quand l'explosion a eu lieu, on transvase les produits gazeux dans le tube gradué où ils avaient été mesurés d'abord et l'on en fait la mesure exacte. Ces produits doivent contenir un excès d'oxygène non employé, peu considérable d'ailleurs.

Si le volume du mélange explosif est plus considérable, il faut recourir à des appareils spéciaux, plus résistants aux effets explosifs, de façon à en éviter la rupture. Ces appareils seront clos au moment de l'explosion afin de prévenir la perte d'une portion des gaz, brusquement dilatés par la chaleur et refoulés au dehors.

L'instrument le plus convenable, quand on opère sur la cuve à mercure ordinaire, a été pendant longtemps l'eudiomètre de Gay-Lussac; et c'est encore le meilleur pour les mélanges qui donnent lieu aux explosions les plus violentes.

(1) *Eudiomètre de Gay-Lussac.* — C'est une éprouvette de verre très épais (*fig.* 82), percée de deux trous, l'un au sommet en A, l'autre sur le côté en B, à peu de distance du sommet. Dans ces trous sont mastiquées deux petites tiges de fer, terminées à l'extérieur en boules ou en crochets, et dont les extrémités intérieures sont rapprochées à 1^{mm} environ. Il est nécessaire que cette distance entre les deux armatures soit très courte, de façon à éviter l'emploi d'étincelles trop fortes.

En outre, l'extrémité intérieure de la tige supérieure doit être arrondie et confondue avec la paroi même de l'éprouvette : au ras même de la paroi, afin d'éviter qu'il y reste quelque bulle gazeuse adhérente, lors du transvasement. Ces bulles d'ailleurs se détachent au besoin par de petits chocs, pourvu que le métal soit maintenu très propre et non oxydé.

L'orifice inférieur ouvert de l'instrument de verre doit pouvoir être fermé : soit par une garniture d'acier à baïonnette, se fixant sur une monture métallique, mastiquée au bas du tube; soit et plus simplement par un bouchon de liège, disposé comme l'indique la figure 82.

Fig. 82.



Dans un petit tube de fer, fixé au centre de ce bouchon, se meut une tige métallique, terminée au sommet par une boule; cette tige fonctionne comme une sorte de soupape. Pendant l'expansion du gaz, au moment de l'explosion, sous l'effort de la pression intérieure, la boule vient fermer l'orifice, empêchant la sortie du mercure et la projection des gaz dilatés brusquement. Après refroidissement, la pression intérieure se trouve diminuée, par suite de la contraction qui résulte de la combustion, de ce refroidissement des gaz et de la condensation de la vapeur d'eau : à ce moment, la boule, formant soupape, se soulève et laisse rentrer le mercure.

Pour opérer une combustion eudiométrique avec cet instrument, on le remplit exactement de mercure, sur la cuve; on y fait passer le mélange gazeux (gaz combustible + oxygène) mesuré à l'avance, et l'on fixe le bouchon. Avant de le fixer, et même de le placer sous l'éprouvette, on prend soin de faire jouer la petite soupape sous le mercure, afin de bien chasser l'air que renferme la cavité du bouchon.

On saisit alors fortement d'une main et latéralement la partie de l'eudiomètre émergeant du mercure de la cuve; tandis qu'avec la

paume de l'autre main plongée dans le mercure, on maintient solidement le bouchon. Il vaut même mieux le fixer contre la paroi inférieure et profonde de la cuve, en appuyant fortement la première main.

Un aide approche alors des boules de fer extérieures les fils d'une très petite bobine de Ruhmkorff, et il fait passer une étincelle ou deux, par le jeu de l'interrupteur manié à la main.

Une semblable bobine d'induction, alimentée par une petite pile au bichromate, remplace très avantageusement, pour cet usage, les systèmes autrefois employés : électrophores, bouteilles de Leyde, etc., lesquels exigent des manipulations spéciales.

L'explosion produite, il reste à transvaser les gaz restants et à les mesurer dans un tube gradué, conformément aux procédés décrits dans le présent volume, etc.

En opérant dans ces conditions, les analyses eudiométriques peuvent être effectuées sur une cuve à mercure ordinaire, dans un espace de temps assez court et avec une précision qui atteint $\frac{1}{500}$ du résultat final.

L'eudiomètre de Gay-Lussac, je le répète, est le seul vase de verre qui puisse être employé avec pleine sécurité, en raison de son épaisseur, pour les analyses de gaz hydrocarbonés très condensés, tels que le butylène, l'acétylène et analogues. Les autres eudiomètres de verre à parois plus minces, ils ne résistent pas toujours dans ces cas extrêmes. Aussi conseille-t-on ordinairement d'employer pour les gaz très condensés un excès considérable d'oxygène : ce qui diminue la pression explosive et amortit le choc. Mais c'est aux dépens de la précision, et souvent sans donner lieu à des combustions complètes, surtout au point de vue de l'oxyde de carbone.

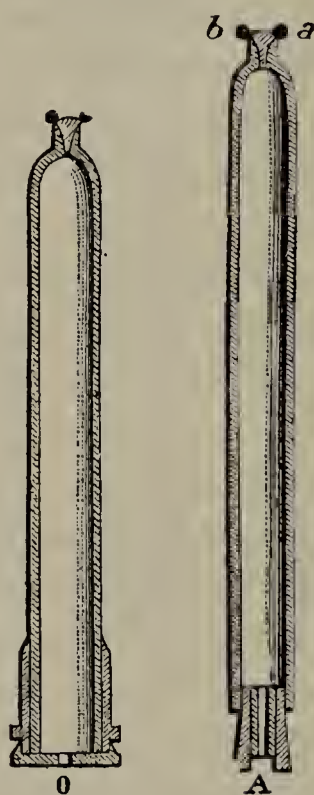
(2) M. Riban a modifié l'eudiomètre de Gay-Lussac, de façon à en rendre l'emploi plus commode, et il l'a mis sous une forme qui convient dans presque tous les cas; sauf ceux de pression explosive trop considérable (*fig.* 83 et *fig.* 84). Ce savant se sert d'une éprouvette en cristal, de solidité suffisante, ayant 20^{cm} à 30^{cm} de longueur et 7^{cm} environ de diamètre. Au sommet, on a soudé une petite masse de cristal, portant, empâtées dans sa masse, les deux électrodes de platine. Ces électrodes sont terminées extérieurement par deux petites saillies, tandis que leurs extrémités intérieures aboutissent comme ci-dessus au ras de la surface interne de l'éprouvette, à une distance de 1^{mm} ou 2^{mm} l'une de l'autre.

Grâce à cette disposition, l'intérieur de l'instrument demeure presque

absolument lisse comme dans une éprouvette ordinaire. Les manipulations et le nettoyage en sont grandement facilités.

Ajoutons qu'il convient, avant l'inflammation du mélange détonant contenu dans cet eudiomètre, d'en fermer partiellement l'extrémité ouverte : soit à l'aide d'une garniture métallique, à baïonnette et à plaque percée d'un petit trou central O (*fig.* 83); soit et plus simplement à l'aide d'un bouchon de liège A percé d'un trou (*fig.* 84), dans

Fig. 83. Fig. 84.



lequel on a fixé un bout de tube capillaire. Avant d'introduire le mélange combustible, on doit vérifier avec soin qu'il ne reste aucune bulle de gaz adhérente, soit à la plaque métallique, soit au bouchon.

Les eudiomètres précédents ne sont pas gradués; ils servent uniquement de chambres de combustion. En raison de leur épaisseur, la lecture des graduations y serait peu exacte.

Pour l'inflammation avec l'eudiomètre Riban, on utilise également une petite bobine d'induction. On établit facilement le contact et le passage du courant électrique, à l'aide d'une petite pince à ressort spécial, portant deux bornes, laquelle se fixe sur les deux protubérances *b* et *a* extérieures des fils.

(3) J'ai parfois utilisé comme eudiomètre, pour les cas où les gaz à étudier attaquaient le mercure, avant ou après combustion, des tubes scellés, dans lesquels pénètrent deux conducteurs soudés vis-à-vis l'un

de l'autre dans le verre (*fig.* 53, p. 116). Après l'expérience, on casse la pointe inférieure sur la cuve à mercure, et l'on transvase le mélange dans un tube gradué.

Pour opérer avec un semblable tube, on le remplit d'abord avec le mélange gazeux destiné à la réaction, sous la pression atmosphérique, par déplacement; en tenant le tube immergé sous l'eau, la pointe ouverte seule demeurant libre en l'air (précédée d'un entonnoir). En opérant ainsi, on connaît la température du gaz.

La pointe, je le répète, sera surmontée d'un petit entonnoir soudé, formant continuité avec le tube; afin de permettre de le clore ensuite à la lampe. Si les gaz sur lesquels on se propose d'opérer n'attaquent pas le mercure avant combustion, on peut faire ce remplissage avec une trompe à mercure.

On ferme alors la pointe à la lampe, au-dessous de l'entonnoir, dans le cas où le mélange n'est pas explosif; sinon, à l'aide d'une boulette de cire, ou d'un peu de plâtre. On peut aussi recourir à l'artifice décrit figure 10, p. 23.

Quoi qu'il en soit, le tube étant clos et le mélange combustible réalisé, on fait passer l'étincelle électrique. Après la combustion, subite ou progressive, on casse la pointe inférieure sur le mercure, ou sur l'eau, suivant les cas; et l'on procède à l'analyse.

(4) Dans un certain nombre de circonstances, on peut se proposer, soit d'opérer les combustions, soit d'en mesurer les produits, à une température différente de la température ambiante. En particulier, on peut déterminer à l'état gazeux le volume de la vapeur d'eau formée dans une combustion.

A cet effet, on opère dans un eudiomètre, à parois suffisamment minces, entouré d'un cylindre où circule : soit de l'eau à une température déterminée (à l'aide d'un thermomètre); soit un courant de vapeur d'eau, ou d'un autre corps, maintenue en ébullition à une température donnée, telle que celle de son ébullition sous la pression atmosphérique. La vapeur d'eau est la plus commode à employer à cet effet, à la température de 100°, sans appareils spéciaux et compliqués, et en raison de sa non-inflammabilité. La figure 54 (p. 121) indique des dispositions faciles à réaliser.

Avant de quitter ce sujet, il paraît utile de signaler un accident, rare à la vérité, mais que j'ai eu occasion d'observer deux fois dans la formation du mélange d'oxygène et de gaz combustible, destiné à être brûlé dans la bombe calorimétrique. Cet accident est survenu en opérant le mélange dans des flacons *absolument secs* et sortant de

l'étuve; après refroidissement, bien entendu. Le mercure de la cuve avait été également desséché récemment par des affusions superficielles d'acide sulfurique concentré, que l'on avait ensuite enlevées avec soin avec des morceaux de papier à filtre, jusqu'à la dernière trace. On avait introduit dans un flacon d'un litre environ un mélange, dosé en proportions équivalentes exactes, d'acétylène et d'oxygène; puis on avait refermé le flacon, qui retenait nécessairement un peu de mercure; enfin on avait agité pour rendre le mélange homogène. C'est à ce moment que le frottement du mercure contre le verre a produit de petites étincelles électriques, nettement visibles, et déterminé l'explosion du mélange et la blessure de l'opérateur. Le même accident est survenu un autre jour avec l'éthylène ([1]).

Quoiqu'il soit exceptionnel, il est bon d'être averti de sa possibilité.

Mais, en général, le mercure et les vases ne sont pas séchés à un degré assez complet pour qu'il s'y produise des étincelles électriques.

([1]) *Ann. de Chim. et Phys.*, 5e série, t. XXIII, p. 169.

CHAPITRE III.

APPAREILS SPÉCIAUX.

Les dispositions décrites dans les Chapitres précédents permettent d'exécuter des analyses gazeuses sur la cuve à mercure ordinaire avec une précision voisine de $\frac{1}{500}$ du volume initial. Cette précision ne paraissant pas suffisante pour un certain nombre de recherches, on a imaginé des appareils spéciaux qui permettent d'aller plus loin; tels sont :

Les appareils de Bunsen, fondés sur la *mesure des volumes,* et atteignant une exactitude de $\frac{1}{2000}$ environ;

Les appareils de Doyère, fondés également sur la mesure des volumes, en y ajoutant le principe de la séparation entre les appareils de mesure et les appareils absorbants; appareils qui permettent d'atteindre une précision de $\frac{1}{4000}$ à $\frac{1}{5000}$;

Les appareils de Regnault, fondés sur un principe général différent, à savoir la *mesure des pressions,* toutes les mesures étant ramenées à un même volume sous des pressions différentes; ces appareils susceptibles d'une précision de $\frac{1}{10000}$ environ;

Enfin, divers autres systèmes applicables à des cas spéciaux vont être exposés brièvement : ce sera l'objet d'une première Section du Chapitre III.

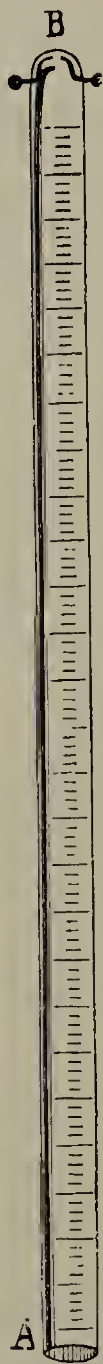
Une seconde Section décrit des systèmes simplifiés applicables aux fabrications industrielles; la cuve à mercure exigeant des mesures trop lentes et trop compliquées pour les usines. Plusieurs systèmes, en effet, ont été imaginés pour répondre aux exigences spéciales de ces fabrications. Ces systèmes sont moins corrects que les précédents; mais ils sont plus commodes, étant destinés à fournir surtout des résultats comparatifs, propres à diriger la marche des opérations pratiques.

§ 1. — Méthodes de Bunsen. Chambre extérieure a température constante.

Dans la méthode gazométrique de Bunsen, les diverses opérations, mesures du gaz, actions des réactifs, combustions, se font dans un tube gradué unique, où le gaz reste constamment enfermé. On introduit les réactifs sous forme solide, de façon à pouvoir les retirer *complètement*.

Les appareils se composent principalement d'un tube gradué (*fig.* 85), reposant sur sa cuve à mercure, d'un baromètre, d'un

Fig. 85.



viseur pour les lectures, et d'une bobine d'induction pour faire passer l'étincelle.

Les opérations doivent avoir lieu dans un local isolé, consacré spécialement à cette destination, autant que possible à l'abri des variations brusques de température.

Le tube (*fig.* 85) est long de $0^{m},50$ à $0^{m},60$, d'un diamètre de $0^{m},02$ et d'une capacité d'environ 160^{cm^2}. Il est construit en verre assez épais, de $0^{m},002$ environ. Ce tube porte, à sa partie supérieure, des fils de platine scellés. On recourbe ces fils à l'intérieur, de manière à les appliquer exactement sur les parois du verre, en laissant entre les extrémités une distance de 1^{mm} à 2^{mm}. Le tube est partagé par la graduation en parties d'égales longueurs. On mesure par des jaugeages de mercure les capacités correspondantes, et l'on trace une courbe, qui définit les relations de la graduation avec les volumes intérieurs.

Le remplissage du tube au moyen du mercure se fait avec les précautions ordinaires. De même l'introduction de gaz. Mais on doit, à partir de cette dernière, exécuter toutes les opérations dans le tube même, sans aucun transvasement.

La lecture des divisions du tube est exécutée à distance, à l'aide d'une lunette.

On tient compte de la tension de la vapeur d'eau.

Le point délicat, dans ces mesures, consiste à amener le gaz à une température déterminée : celle de la chambre, supposée invariable ou maintenue telle. A cette fin, il convient, avant de pratiquer chaque mesure, d'attendre un temps assez long, en raison du volume du tube.

On mesure à ce moment la température de l'air, à l'aide d'un thermomètre suspendu au voisinage, et on mesure la pression atmosphérique à l'aide d'un baromètre juxtaposé.

La hauteur du mercure soulevée dans le tube au-dessus de son niveau dans la cuve doit être également mesurée avec la dernière exactitude.

Cela fait, soient V le volume du gaz mesuré, t sa température, la pression atmosphérique H, H′ la hauteur du mercure soulevé (réduite par le calcul à 0°) dans le tube.

Le volume réduit à 0° et $0^{m},760$ sera, d'après des principes connus,

$$V_0 = V \times \frac{1}{1+\alpha t} \times \frac{0^{m},760}{H - H'}.$$

On opère les analyses, soit par combustion eudiométrique, soit avec le concours de réactifs absorbants.

La combustion a lieu dans le tube gradué lui-même; celui-ci étant soutenu par un bras de support et maintenu fermé par en bas (sous

le mercure), à l'aide d'une plaque de liège enduite de caoutchouc. La combustion est produite, comme toujours, à l'aide d'une étincelle électrique, et ses résultats comportent les mesures ordinaires.

Les absorbants employés par Bunsen sont introduits à l'état solide, sous forme de petites balles moulées, fixées à l'extrémité d'un long fil de platine, lequel permet de les introduire et de les retirer.

S'agit-il d'un absorbant liquide, on se sert de balles poreuses en coke, obtenues à la façon des briquettes, puis imprégnées de liquides; ou même de balles en papier mâché.

On emploie aussi des balles de phosphore, pour absorber l'oxygène;

Des balles de potasse fondue puis humectée, pour absorber l'acide carbonique;

Des balles de coke imprégnées de sulfate de cuivre dissous, pour l'hydrogène sulfuré;

Des balles de papier mâché imprégnées de sulfate ferreux dissous, pour le bioxyde d'azote, etc.

L'action de ces absorbants, dans ces conditions, est très lente et exige plusieurs heures pour chacun d'eux. Dans ces conditions, une analyse de gaz par la méthode Bunsen réclame plusieurs jours.

§ 2. — Système de Williamson et Russell.

Ces auteurs ont modifié les méthodes de Bunsen, de façon à éliminer l'influence des corrections attribuables aux changements de température et de pression extérieure pendant la durée des mesures; la force élastique du gaz étant maintenue identique. A cette fin, ils ont imaginé de juxtaposer au tube mesureur précédent un autre tube étalon, placé sur le mercure et renfermant une quantité fixe d'air. On marque sur ce tube la hauteur du mercure, à une température et à une pression définies.

Dans les conditions ultérieures de l'analyse, on élève ou on abaisse le tube étalon, de manière à rétablir constamment le niveau du mercure à la même hauteur. D'autre part, le gaz analysé est mesuré toujours à une pression identique à celle de l'air dans le tube étalon, en élevant ou en abaissant le tube gradué dans une cuvette profonde, jusqu'à ce que le niveau du mercure y coïncide avec celui du mercure dans le tube étalon.

§ 3. — Méthodes de Doyère.

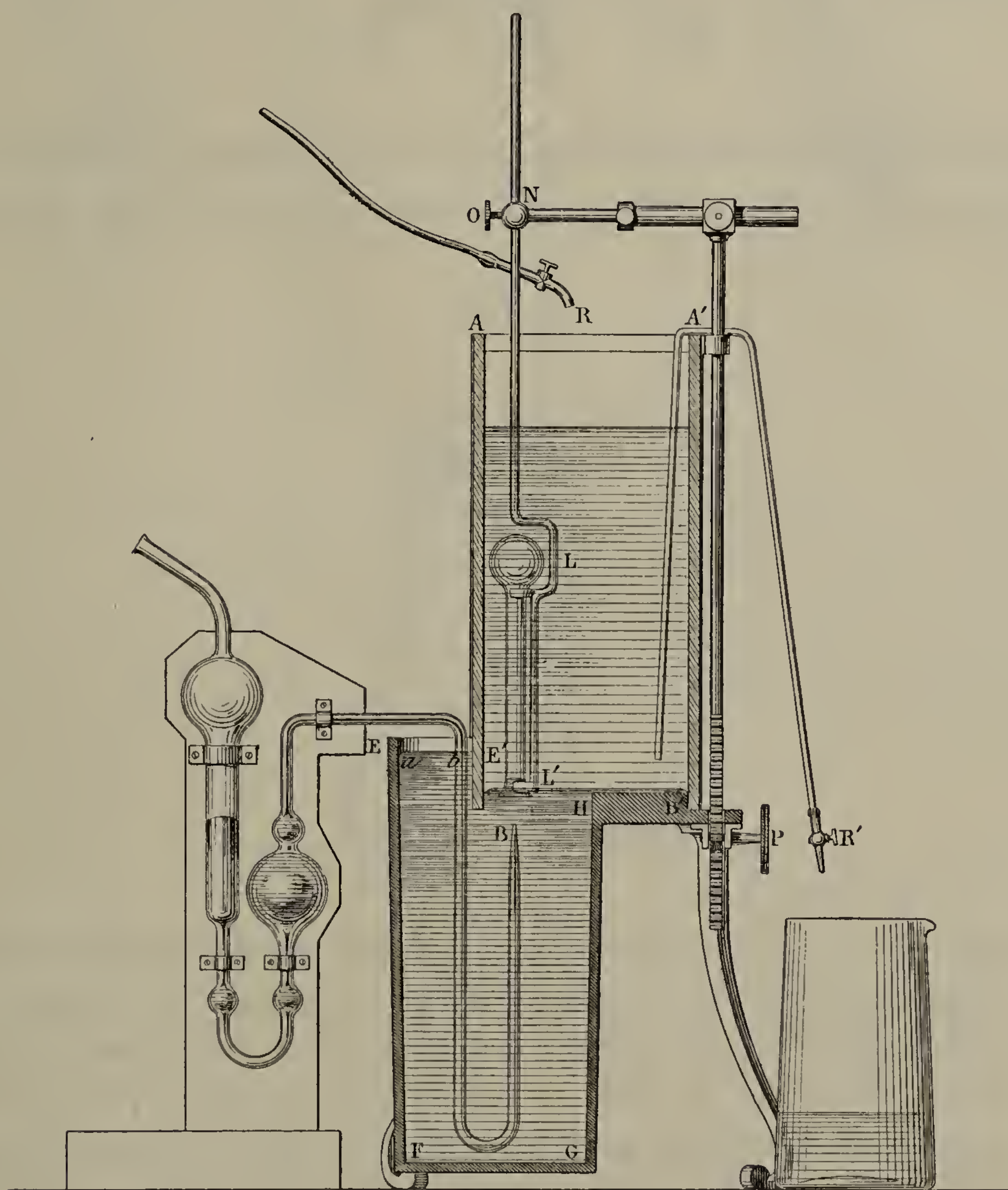
L'appareil de Doyère (*fig.* 86) permet l'emploi des réactifs absorbants les plus divers sous forme liquide. Les transvasements se font

avec une grande précision; les conditions de pression sont rigoureusement définies. Les principes de l'auteur consistent :

1° A séparer le tube mesureur des vases spéciaux où se font les absorptions, ou détonations;

2° A assurer l'invariabilité de la température pendant chaque opération, à l'aide d'une cuve à eau, au sein de laquelle est plongé le mesureur;

Fig. 86.



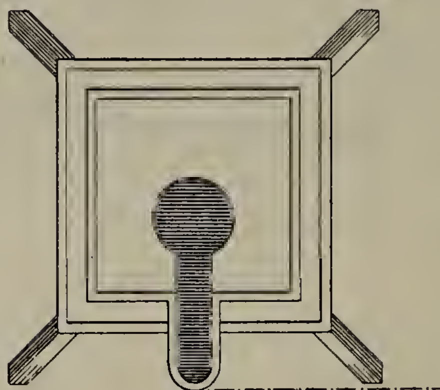
3° Enfin à ramener les volumes gazeux à des conditions d'élasticité toujours identiques.

L'ensemble des appareils comprend :

(1) Une première cuve à mercure d'un litre (*fig.* 87 et 88), où se font les transvasements. Cette cuvette est en fonte, avec une grande

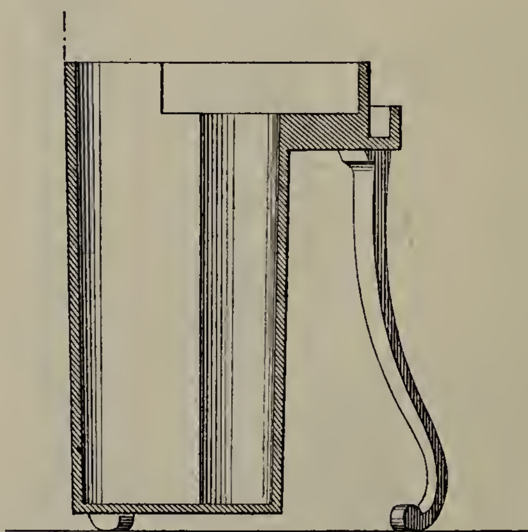
surface carrée et une profondeur de mercure de quelques centimètres;

Fig. 87.



sur le côté existe une partie profonde, dans laquelle on peut enfoncer complètement les éprouvettes : c'est là que se font les transvasements;

Fig. 88.



(2) Une seconde cuve à mercure en fonte, de forme analogue, surmontée d'une cuve carrée à eau AAAA, terminée par quatre glaces verticales, parallèles deux à deux. Le tout est fixé solidement avec du mastic sur la fonte de la cuve à mercure. Les éprouvettes sont remplies de gaz et closes à leur partie inférieure par le liquide de la cuve à mercure; tandis qu'elles sont entourées par l'eau de la cuve à glaces parallèles, dont elles prennent la température. C'est là, dans cette portion de l'éprouvette graduée, que se font les mesures;

(3) Une série de pipettes à gaz (*fig.* 89 et 90), telles que celle figurée (*fig.* 86) en rapport avec la cuve à eau. Ces pipettes sont fixées solidement sur un support de bois. Elles sont destinées, les unes aux transvasements, les autres aux absorptions;

(4) Un régulateur (*fig.* 93);

(5) Un tube gradué E, représenté dans les figures 86 et 91, entouré par l'eau de la cuve supérieure, et clos par le mercure de la cuve inférieure. Ce tube peut être constitué par un cylindre droit; ou bien

Fig. 89.

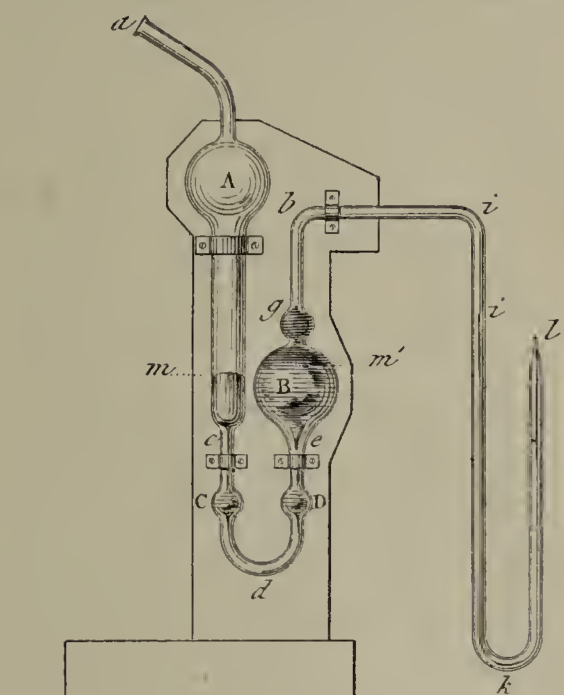
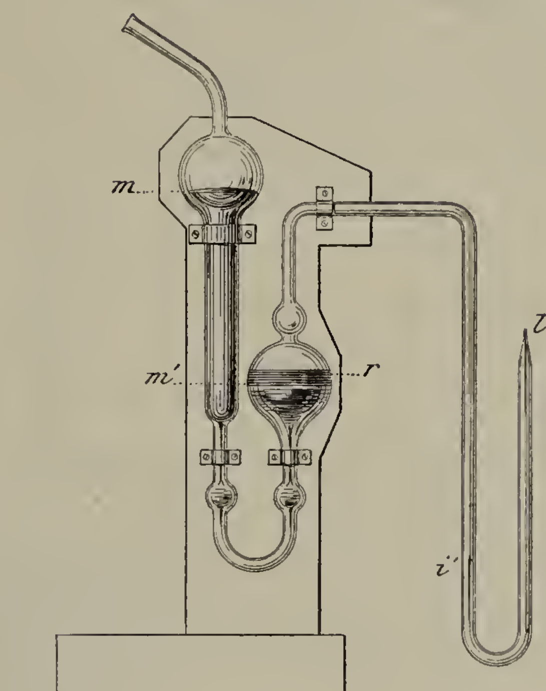


Fig. 90.



terminé en haut par un petit ballon sphérique, destiné à en accroître la capacité. Il a été gradué d'avance, sur la partie cylindrique, avec les précautions décrites plus haut; la capacité du petit ballon ayant été déterminée par un seul trait, en haut de la partie cylindrique.

(6) Une lunette ou viseur K, posée sur un plateau de verre supporté par des vis calantes (*fig.* 91).

Voici comment on procède :

Les gaz sont d'abord introduits dans une éprouvette quelconque, sur la cuve de fonte, à l'air libre. Puis on les y reprend et on les fait passer, avec le concours d'une pipette spéciale (*fig.* 89 et 86) dans le tube gradué, bien sec et préalablement rempli de mercure, sans y laisser la moindre trace d'air : ce que l'on réalise, à l'aide d'un siphon capillaire renversé (*fig.* 29, p. 68).

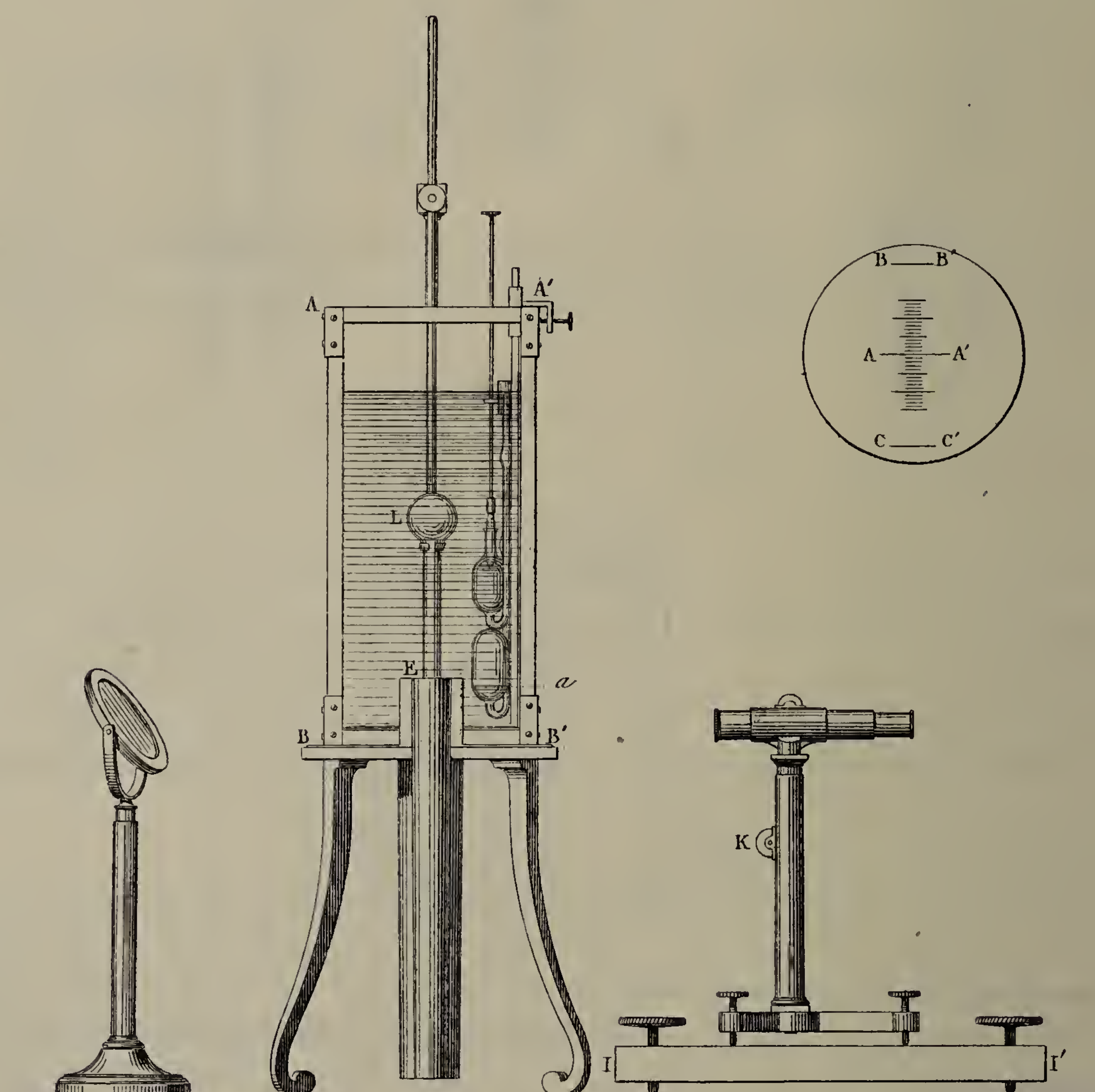
Le tube gradué est ensuite transporté, comme il va être dit, avec le concours d'une petite cuillère en fer (*fig.* 92), sur la seconde cuve à mercure, où il se trouve entouré d'eau (*fig.* 86). C'est là qu'on fait les mesures.

Entrons dans quelques détails sur les manipulations nécessaires. Elles reposent pour la plupart sur l'emploi de la pipette (*fig.* 89 et 90); cet instrument étant fixé, comme il a été dit, sur son support en bois.

Les deux boules A et B ont un diamètre de 50^{mm} à 53^{mm}, et contiennent environ 75^{cm^3}. *bil* est un tube capillaire, de 1^{mm} de diamètre

intérieur. Les petites boules *g*CD ont 15^mm de diamètre; elles servent à empêcher qu'aucune bulle de gaz ne puisse être entraînée à travers le tube capillaire, pendant les diverses manœuvres auxquelles la pipette est employée : en particulier, pendant qu'on lui imprime les secousses nécessaires pour accélérer l'action des réactifs absorbants.

Fig. 91.



Les réactifs liquides, introduits dans de telles pipettes, y occupent la partie supérieure de la boule B et une portion *gbii* du tube capillaire; ils se trouvent ainsi isolés entre deux couches de mercure.

S'agit-il de faire passer dans cette boule le gaz, que nous supposons contenu dans un tube spécial sur la cuve à mercure à air libre, on prend à la main le support en bois de la pipette (*fig.* 89) : on introduit le bec dans le tube, en passant sous le mercure de la cuve, sans aucun contact du bec avec l'eau superposée, et l'on aspire par l'orifice *a* de droite. Pour aider l'aspiration, il convient d'enfoncer le

tube sur le bec capillaire aussi profondément que possible. On peut y concourir au besoin à l'aide d'un grand ballon épais, où l'on a fait un vide partiel; ballon muni d'un robinet et ajusté à l'aide d'un bouchon en caoutchouc sur l'orifice supérieur *a* de la pipette. Le gaz passe alors dans la boule B, en chassant la colonne mercurielle qui remplissait le tube capillaire : le volume du gaz ainsi introduit doit toujours être notablement moindre que la capacité de la boule B (*fig.* 90). Lorsque le gaz est entièrement transvasé, le tube capillaire se remplit de nouveau de mercure par l'effet de l'aspiration. Réactif et gaz sont ainsi complètement isolés de l'air atmosphérique. S'il y a lieu, on imprime alors à la pipette une agitation plus ou moins prolongée, de manière à déterminer un contact intime entre le réactif et le gaz.

L'opération inverse de la précédente, c'est-à-dire le passage du gaz de la pipette dans le tube mesureur, ou dans un tube quelconque, s'accomplit comme il suit. On introduit le bec de la pipette dans un tube entièrement plein de mercure et placé sur la cuve. Puis on soulève simultanément la pipette et le tube, jusqu'à une certaine hauteur au-dessus du niveau de la cuve à mercure; bien entendu sans y laisser pénétrer l'eau de la cuve à glace superposée.

La colonne mercurielle comprise entre m et m' chasse par sa pression le gaz de la boule B, et le refoule, en poussant hors du bec la colonne de mercure qui remplit le tube capillaire. En effet, en soulevant le bec de la pipette et le tube au-dessus du niveau de la cuve, on a déterminé à l'extrémité du bec capillaire une diminution de pression, égale à la hauteur de la colonne de mercure soulevée. La sortie du gaz s'effectuera d'autant plus facilement que cette colonne soulevée sera plus longue et la différence des niveaux entre A et B plus grande.

Ces opérations peuvent s'exécuter soit sur la cuve à mercure à air libre, soit sur la cuve à mercure surmontée d'eau. Mais, dans ce dernier cas, je le répète, on prend grand soin d'éviter que la pointe capillaire de la pipette soit mouillée par l'eau de la cuve à eau.

En général, le passage du gaz se fait lui-même; cependant il est souvent nécessaire de produire, en soufflant à l'extrémité ouverte, une certaine augmentation de pression. Au besoin, on détermine cette augmentation avec le concours d'un réservoir à air comprimé, muni d'un robinet ajusté comme ci-dessus sur la boule *a*.

Le point délicat de l'opération consiste à faire passer tout le gaz, sans laisser sortir le réactif de la boule B. On y arrive avec un peu d'adresse, en enfonçant ou en soulevant par degrés le tube gradué, pendant le dégagement du gaz, de manière à modérer ce dégagement.

Lorsqu'on voit arriver le réactif au sommet du bec, on enfonce subitement ce bec dans la cuve sous le mercure, et on l'y maintient un instant; de telle sorte que la courbure du tube capillaire *bil* se remplisse de nouveau de mercure. Dans tous les cas, il est assez difficile d'opérer très exactement la séparation du gaz et du réactif par un seul transvasement; mais on y réussit assez facilement par deux opérations effectuées dans des éprouvettes successives.

Supposons maintenant qu'il s'agisse de transporter un tube gradué,

Fig. 92.



contenant un certain volume gazeux, d'une cuve à mercure à l'air libre, sur la cuve à mercure surmontée d'eau où doit se faire la lecture.

On enlève le tube à l'aide d'une petite cuiller de fer, portée au bout d'une longue tige (*fig.* 92) et remplie à l'avance de mercure. D'autre part, on détache de la double cuve destinée aux mesures, représentée dans la figure 91, la tige mobile désignée par LN. Son extrémité porte une pince, avec laquelle on embrasse le sommet du tube gradué. La cuiller, le tube et sa pince sont alors descendus dans la cuve à mercure, à travers l'eau de la cuve supérieure, toujours sans laisser pénétrer d'eau dans le tube gradué. On enlève enfin la cuiller de fer et l'on fixe la tige métallique L à son support (*fig.* 86).

Cela fait, on place la pointe capillaire de la pipette (*fig.* 89 ou 90) dans la cuve à mercure surmontée d'eau, comme dans la figure 86, suivant la position représentée au-dessous du tube mesureur.

Parlons maintenant de ce dernier (5). C'est un tube gradué avec le

plus grand soin en parties d'égale capacité, ainsi qu'il a été dit plus haut; le volume intérieur étant compris entre 25^{cm^3} à 50^{cm^3} environ. Il a été à l'avance rempli de mercure sur la première cuve, en évacuant l'air à l'aide du siphon capillaire (*fig.* 29, p. 68). Puis on le place sur la petite cuiller en fer (*fig.* 92); on le fixe par en haut à la tige de fer LN et on le transporte de la première cuve à la seconde, à travers l'eau, jusqu'à ce que son orifice se trouve au-dessus du niveau du mercure.

Cela fait, on place le bec de la pipette qui renferme le gaz à analyser au-dessous du tube mesureur (*fig.* 86), et l'on soulève à la main cette pipette, jusqu'à ce que le bec vienne toucher la partie supérieure du tube mesureur; la variation de pression ainsi produite détermine le passage du gaz dans le mesureur. On amène le niveau du mercure vis-à-vis de la lunette K (*fig.* 91), disposée à une hauteur convenable, dans une position invariable. La lecture se fait à travers les parois de la cuve à eau supérieure, limitée par des glaces de verre à faces parallèles. Le micromètre de la lunette (*fig.* 91) permet de partager en vingt parties l'intervalle de chacune des divisions du tube gradué.

Cette lecture faite, on transvase le gaz du tube mesureur dans une autre pipette, semblable à celle de la figure 89, renfermant dans sa boule un absorbant approprié. L'agitation du gaz avec l'absorbant est facile et l'absorption immédiate. On fait passer ensuite le gaz dans une autre éprouvette sur la petite cuve à mercure, de façon à le séparer du dissolvant; ce qui se fait à une goutte ou deux près, avec un peu d'habitude. Une autre pipette reprend le gaz dans l'éprouvette, en l'isolant complètement du dissolvant, et elle sert ensuite à le réintroduire dans le mesureur.

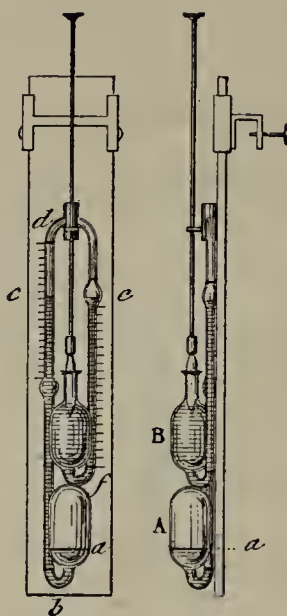
Examinons maintenant le jeu du régulateur (4).

Régulateur. — C'est un appareil contenant un certain volume d'air, emprisonné par de l'eau teinte en rouge (*fig.* 93). Il est fixé dans la cuve à eau, le long de l'une des parois (*fig.* 91). Son emploi permet de ramener toujours à la même pression les différents volumes gazeux observés au cours des mesures; ce qui évite les lectures du baromètre et du thermomètre, et les erreurs correspondantes. On opère les lectures des divisions du régulateur, à l'aide de la lunette munie d'un micromètre.

Le volume du gaz y est défini par le niveau du liquide dans le tube capillaire *acdc*. S'il s'est produit dans l'intervalle de deux lectures une variation d'élasticité du gaz, due aux changements de pression et de température, il suffit : soit d'enlever un peu d'eau dans la cuve à

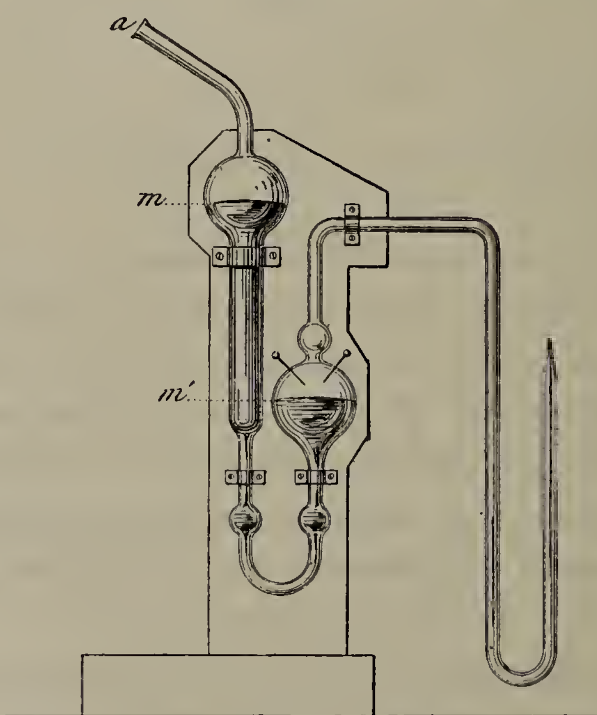
glaces parallèles, à l'aide du siphon latéral A'B' (*fig.* 86); soit d'en ajouter, de façon à ramener l'air du régulateur à son volume primitif.

Fig. 93.



Il en sera nécessairement de même de l'unité de volume du gaz contenu dans le tube mesureur TM, pourvu que l'on ait soin d'y ramener le niveau du mercure à une hauteur identique à celle qu'il occupait d'abord; c'est-à-dire vis-à-vis du micromètre de la lunette, demeurée dans une position invariable. Il suffira donc de lire, à l'aide de cette lunette, la division du tube gradué *acdc*, pour connaître le volume de gaz, après tout changement produit par explosion ou absorption.

Fig. 94.



Pour compléter la description de la méthode Doyère, donnons encore la figure 94, pipette destinée aux détonations.

§ 4. — Observations générales sur l'emploi des dissolvants.

Dans la méthode de Doyère une pipette est nécessaire à l'emmagasinement de chaque réactif : potasse pour l'acide carbonique; acides étendus pour l'ammoniaque; chlorure cuivreux ammoniacal pour l'oxygène; chlorure cuivreux acide pour l'oxyde de carbone, etc.

Cette pratique est commode. Mais il importe de dire qu'elle offre trois causes d'erreur générales, communes d'ailleurs à tous les appareils où une masse limitée de dissolvant est employée dans l'analyse successive de mélanges différents :

1° D'une part, l'analyse n'est correcte que pour l'absorption des gaz susceptibles de former avec les dissolvants des composés non dissociés, et dans lesquels le corps dissous ne possède aucune tension : ce qui est le cas, par exemple, des vapeurs acides absorbées par la potasse.

Mais si le gaz absorbé conserve une tension sensible, comme il arrive pour l'oxyde de carbone dissous dans le chlorure cuivreux, son absorption est limitée proportionnellement (*voir* p. 193 et 202-204). Il faut donc répéter l'opération avec une seconde pipette, contenant le même absorbant intact. La tension de l'oxyde de carbone dans le résidu gazeux diminue alors suivant une progression géométrique, déterminée par les rapports entre le volume du dissolvant et le volume de l'espace vide occupé par le gaz, etc. Si la tension de l'oxyde de carbone est faible, on peut arriver ainsi par deux opérations successives à une élimination presque totale : cependant, en principe, cette élimination est toujours incomplète.

En tout cas, il est essentiel de ne pas oublier que, dans les mesures de ce genre, les liquides contenus dans les pipettes deviennent impropres à une seconde analyse; ce qui a été souvent méconnu.

On peut d'ailleurs s'en servir pour certaines vérifications, telles que celle de la nature véritable du gaz absorbé, que l'on dégage : soit par diminution de pression, soit par déplacement au moyen de l'azote. On le soumet ensuite à une analyse spéciale, eudiométrique ou autre (*voir* Livre IV).

2° D'autre part, le dissolvant préparé dans les conditions ordinaires, c'est-à-dire au contact de l'air, est saturé soit par les deux gaz de l'air, soit tout au moins par l'azote. Lorsqu'on l'agite avec le gaz analysé, il partage avec l'atmosphère de ce gaz l'azote (ou l'oxygène, s'il y a lieu) qu'il tenait en dissolution. Par suite, il en altère la composition à un certain degré, non négligeable dans les essais très précis.

3° Réciproquement, le dissolvant se sature, proportionnellement à leur tension, des gaz sur lesquels il n'a pas exercé d'action notable (oxyde de carbone, hydrogène, carbures d'hydrogène, suivant la nature des mélanges analysés et des réactifs). En raison de cette altération, le dissolvant cédera une partie de ces gaz aux mélanges gazeux sur lesquels on voudrait le faire agir ensuite.

Pour parer jusqu'à un certain degré à ces causes d'erreur, on a proposé de saturer à l'avance le dissolvant, dans sa pipette même, avec les gaz du mélange final, avec lequel il est destiné à demeurer en contact. Avec l'azote, par exemple, dans le cas des analyses d'air atmosphérique. Mais c'est là un artifice particulier à certains cas et, dans tous les cas, incorrect en principe.

J'ai développé l'exposé de ces causes d'erreur, parce qu'elles sont inhérentes à tout appareil et procédé où une même masse de dissolvant est mise successivement en contact avec une série de mélanges gazeux différents : ce qui arrive pour la plupart des appareils industriels qui vont être décrits. Ces causes d'erreur n'existent pas, ou sont fort atténuées lorsque le dissolvant est employé sous de faibles volumes et renouvelé à chaque opération, comme il a été dit plus haut dans l'exposition des méthodes générales.

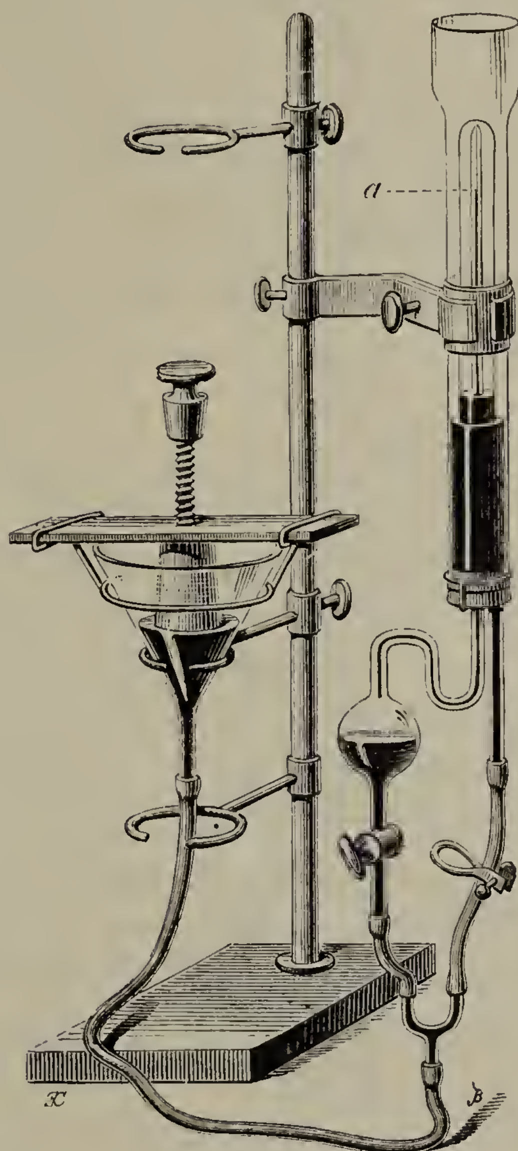
§ 5. — Appareil de Timiriazeff.

C'est une modification de l'appareil Doyère, destinée à mesurer de très petits volumes de gaz : tels que ceux observables dans la décomposition de l'acide carbonique par les végétaux ou dans son émission. On emploie à cet effet des tubes gradués de 2^{mm} à 3^{mm} de diamètre intérieur et l'on combine dans un même système rigide la pipette et la cuve (*fig.* 95 et 96). Le cylindre de verre *a*, évasé à sa partie supérieure, représente la cuve à mercure. Au fond de ce cylindre est soudé un tube capillaire à bec très effilé, qui constitue le bec de la pipette, et que la cuve enveloppe comme un manchon. Cet ensemble n'est pas fragile, parce que, grâce au peu de largeur de la partie rétrécie de la cuve, tout mouvement transversal du tube gradué intérieur est à peu près impossible.

La pression d'une colonne de mercure détermine ici le transvasement des gaz, sans qu'il soit nécessaire de souffler, ou d'aspirer, comme dans la pipette Doyère. A cet effet, la partie inférieure de la pipette communique avec une boule à robinet; puis, par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc, avec un entonnoir, qu'on peut placer à différentes hauteurs sur le support commun de l'appareil. En même

temps, cet entonnoir est mis en communication directe avec le fond de la cuve; de sorte qu'on peut à volonté faire passer le mercure soit directement dans l'entonnoir, soit à travers la boule de la pipette.

Fig. 95.



Cette disposition permet de changer à volonté le niveau du mercure dans la cuve et dans la pipette; c'est-à-dire de faire agir la pression mercurielle dans un sens ou dans l'autre, et par suite d'aspirer le gaz, ou de le chasser de la pipette.

La manipulation de cet appareil est facile à saisir. S'agit-il, par exemple, de mesurer avec précision quelques bulles de gaz recueillies dans une éprouvette, on opère comme il suit : l'entonnoir est abaissé; l'éprouvette contenant le gaz est transportée sur la cuve au moyen d'une pince et d'une cuiller, analogues à celles usitées dans l'appareil de Doyère. Puis cette éprouvette est enfoncée, jusqu'à ce que sa partie supérieure vienne s'appuyer contre le bec de la pipette. On ouvre le robinet : le gaz est aspiré et passe dans la boule. On retire alors l'éprouvette et l'on met à sa place le tube mesureur rempli de

mercure. Cela fait, au moyen de la seconde branche du tube de caoutchouc, on fait passer directement l'excès de mercure de la cuve dans l'entonnoir. On relève cet entonnoir au sommet du support et,

Fig. 96.



en ouvrant le robinet, on détermine le passage du gaz dans le tube mesureur. Il ne reste plus qu'à transporter ce tube mesureur dans l'appareil Doyère, ou sur la grande cuve à mercure, pour faire la lecture, en s'entourant des précautions ordinaires.

Lorsque des réactifs liquides ont été introduits dans la pipette Doyère, il faut, comme nous l'avons dit, une certaine habileté pour transvaser exactement le gaz de la pipette dans le tube mesureur, sans laisser passer une seule goutte du liquide. Dans l'appareil de M. Timiriazeff, cette opération se pratique aisément au moyen de la disposition suivante : on met d'abord l'entonnoir à une hauteur telle que, le robinet de la pipette étant ouvert, le réactif ne puisse pas atteindre tout à fait l'orifice du bec. D'ailleurs, pour que la mesure

du gaz soit faite avec toute la précision nécessaire, il faut que le réactif parvienne juste à l'orifice du bec, sans toutefois déborder dans le tube mesureur. On arrive à ce résultat en plongeant dans le mercure un petit pilon supérieur en ébonite (*fig.* 95) ajusté au moyen d'une vis micrométrique à une plaque de même substance reposant sur le bord de l'entonnoir. A mesure que le pilon s'enfonce, le niveau du mercure monte dans l'entonnoir; en même temps le niveau du réactif s'élève dans le bec. Quand ce niveau atteint juste l'extrémité du bec, on ferme le robinet. De cette façon la séparation du gaz et du réactif se fait sans irruption du réactif dans le mesureur, avec une certitude de succès presque indépendante de l'habileté personnelle de l'observateur.

§ 6. — Méthode de Regnault.

Cette méthode est susceptible de donner entre des mains exercées des résultats d'une grande précision : c'est la plus exacte de toutes; mais les instruments mis en œuvre sont d'un maniement assez compliqué et fragiles. L'eudiomètre de Regnault est représenté dans les figures 97 et 97 *bis,* sous deux coupes perpendiculaires entre elles.

Cet eudiomètre se compose essentiellement de deux parties, qui peuvent être jointes : l'une est le *laboratoire* (partie gauche de la figure 97), l'autre est le *mesureur* (partie droite).

Le mesureur est disposé de manière à permettre la mesure exacte des gaz, dans des conditions exactement déterminées de température, de pression et d'humidité. Il se compose de deux grands tubes de cristal verticaux *ab* et *cd*. Ces tubes ont de 15^{mm} à 20^{mm} de diamètre intérieur et ils sont divisés en millimètres.

Le tube *ab* est terminé à son extrémité supérieure par un tube capillaire. Son extrémité inférieure est mastiquée dans une tubulure de fonte, que supporte la pièce de fonte NN'. Le tube *cd,* ouvert à son extrémité supérieure, est également mastiqué par le bas dans une autre tubulure de la même pièce de fonte.

Ces deux tubes *ab* et *cd* communiquent ensemble par le moyen d'un tube horizontal, ménagé dans l'intérieur de leur support métallique.

La figure 98 représente le détail de cette pièce. Elle montre le robinet à trois voies R, qui permet de faire communiquer : 1° les deux tubes entre eux; 2° les deux tubes avec l'air extérieur; 3° l'un ou l'autre seulement de ces deux tubes avec l'air.

On maintient les grands tubes verticaux à une température connue et

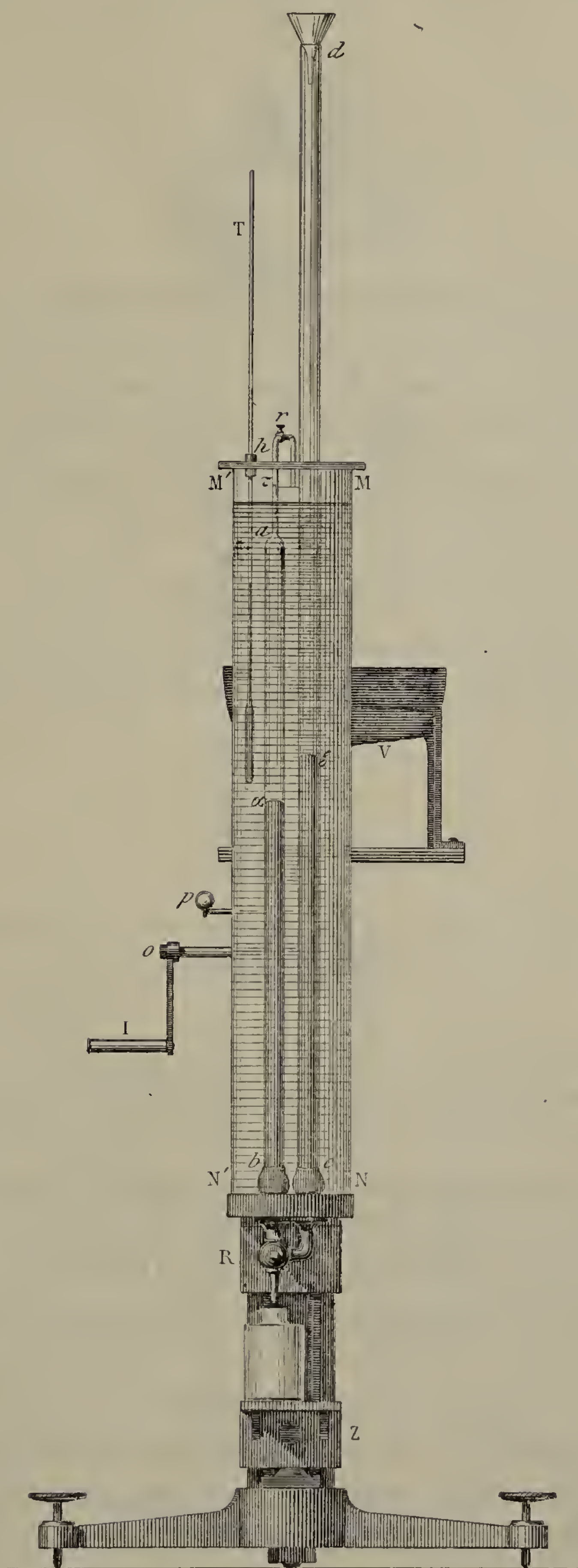
constante, au moyen d'un vaste manchon de verre cylindrique MM'NN', rempli d'eau. La température de cette eau, et par conséquent celle du

Fig. 97.

gaz contenu dans le cylindre mesureur, est donnée par un thermo-

mètre T. On établit l'uniformité de température de cette eau, soit au moyen d'un agitateur, soit en insufflant de l'air par un tube latéral.

Fig. 97 *bis*.

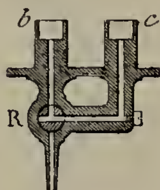


Tout ce système est porté par un solide montant de fonte, reposant

sur trois pieds, munis de vis calantes, lesquelles servent à rendre verticaux les tubes gradués.

Les lectures de la hauteur du mercure dans les tubes se font par

Fig. 98.

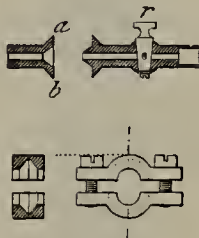


l'intermédiaire d'un viseur, muni de fils croisés. On peut faciliter ces lectures, en garnissant chacun des tubes d'une petite mire blanche et noire, que l'on fait glisser le long des tubes à la hauteur voulue.

A la partie supérieure du tube *ab* sont soudés deux bouts de fil de platine, par lesquels on peut faire passer une étincelle électrique destinée à produire l'inflammation des mélanges explosifs.

Laboratoire. — La portion de l'appareil désignée sous le nom de *laboratoire* se compose d'un tube de verre, où se font les réactions, et d'une cuve à mercure. Le tube-laboratoire (*fig.* 97) est une longue

Fig. 99.



et étroite cloche de verre, de la même largeur à peu près que le tube mesureur, ou un peu plus large s'il est nécessaire. Elle est ouverte à sa base, terminée en haut par un tube capillaire *ref*, de même diamètre que le tube *ahr'* terminant le tube *ab*, auquel il se relie par le collier à gorge et les robinets *rr'* : La disposition de ce collier à gorge, fréquemment reproduite dans les appareils Regnault, est représentée à part dans la figure 99. Pour maintenir les deux parties jointes on serre les surfaces des deux cônes, au moyen de deux demi-colliers à gorge, que deux vis permettent de rapprocher à volonté.

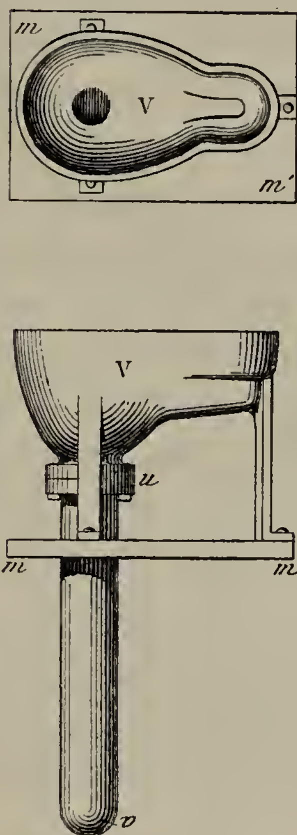
La partie capillaire du tube-laboratoire est serrée par une pince X, que l'on peut ouvrir ou fermer au moyen d'un bouton.

La cuve à mercure du laboratoire (*fig.* 100) est un vase de fonte V, d'une forme spéciale. Il est supporté par une tablette, laquelle peut,

au moyen d'une crémaillère *ii*, engrenée sur un pignon denté, monter et descendre le long du support ZZ.

Voici comment fonctionne cet appareil. Pour fixer les idées, nous prendrons comme exemple l'analyse d'un mélange d'air et d'acide car-

Fig. 100.



bonique. Le mesureur et le laboratoire sont d'abord séparés l'un de l'autre. Le robinet R fait communiquer les deux tubes mesureurs, et le robinet r' est ouvert.

On verse du mercure par le tube *cd*; ce mercure monte dans le tube *ab*, qu'il remplit et il s'écoule par le robinet r'; on ferme alors ce robinet.

Ceci fait, on remplit également le tube-laboratoire, en l'enfonçant dans sa cuve aussi profondément que possible; puis en aspirant, à l'aide d'un tube de verre à boules, joint au robinet par un caoutchouc, jusqu'à ce qu'un peu de mercure passe dans la boule. On ferme alors ce robinet.

On procède ensuite à l'introduction du gaz à analyser dans le laboratoire : ce qui se fait soit sur la cuve même, soit sur une grande cuve à mercure indépendante, où l'on transporte ce tube.

Le gaz introduit, on reporte le laboratoire sur sa cuve et l'on procède à l'ajustement des robinets rr', que l'on serre fortement au moyen du collier à gorge.

Pour faire les mesures du gaz, le procédé consiste à en mesurer les forces élastiques; il n'exige qu'une graduation en millimètres du tube mesureur. Ce tube doit être maintenu bien vertical : ce qui se réalise au moyen des vis calantes du pied et se vérifie à l'aide d'un fil à plomb.

Le gaz étant placé dans son laboratoire, on élève aussi haut que possible la cuve à mercure, à l'aide de la crémaillère. Puis on ouvre les robinets r et r', et par le robinet R on fait écouler du mercure hors des tubes mesureurs : le gaz aspiré, en vertu de la diminution de pression, passe alors du tube fg dans le tube ab. Lorsque le niveau du mercure atteint le tube capillaire, on diminue l'ouverture du robinet, puis on le ferme, précisément au moment où la colonne atteint un repère α marqué sur le tube capillaire entre e et r.

Il existe alors une certaine différence de niveau entre les ménisques de mercure dans les deux branches ab et cd. On lit exactement cette différence à l'aide du viseur, après avoir agité l'eau du manchon, et en avoir noté la température : celle-ci ne doit pas changer sensiblement pendant la durée de l'expérience complète. A cet effet, on y ajoute au besoin un peu d'eau froide ou chaude, suivant le besoin.

Le gaz dont on mesure la force élastique se trouve donc à une température bien connue t. Il est, en outre, saturé d'humidité; car on a soin de maintenir humecté intérieurement le tube ab à l'aide d'une trace d'eau.

Soit donc f la force élastique de la vapeur d'eau à $t°$, H la hauteur du baromètre, et h la hauteur du mercure soulevé, $H + h - f$ représentera la force élastique du gaz supposé sec.

Une fois la force élastique mesurée, on procède aux manipulations que doit subir le gaz. Dans le cas qui nous occupe, il s'agit d'abord d'absorber l'acide carbonique, au moyen d'une dissolution de potasse concentrée au maximum. Dans ce but, on abaisse la cuve à mercure autant que possible. On introduit dans le laboratoire, à l'aide d'une pipette courbe, quelques gouttes de la solution alcaline; puis on verse du mercure dans le tube cd et l'on ouvre les robinets r et r'. La différence de niveau, déterminée par l'addition de mercure, chasse le gaz dans le laboratoire. On referme les robinets, dès que le mercure commence à couler par le tube capillaire ref.

On laisse alors agir la potasse, en agitant le tube avec précaution. Après quelques instants, on fait repasser, comme précédemment, le gaz dans le mesureur, en élevant la cuve et en laissant écouler du mercure par le robinet R.

S'il est nécessaire, on répète ce transvasement dans les deux sens,

de manière à bien assurer le contact du gaz avec la solution alcaline répandue à la surface du tube-laboratoire.

Lorsqu'on fait repasser pour la dernière fois le gaz dans le tube mesureur, on a soin de fermer le robinet r, au moment précis où le sommet de la colonne parvient au repère α.

On ramène ensuite le niveau du mercure dans le tube ab à la position qu'il occupait lorsqu'on a fait la première mesure. Puis, à l'aide du viseur, on mesure exactement la différence de hauteur h' du mercure dans les deux branches ab et cd et l'on observe la hauteur barométrique H'.

Si la température de l'eau du manchon avait changé depuis la lecture précédente, on la ramènerait à la température initiale t, comme il a été dit, en ajoutant soit de l'eau chaude, soit de l'eau froide.

La force élastique du gaz privé d'acide carbonique est en définitive : $H' + h' - f$. Par suite, la diminution de force élastique, due à l'absorption de l'acide carbonique, sera représentée par :

$$(H + h - f) - (H' + h' - f) = H - H' + h - h'$$

et le rapport

$$\frac{H - H' + h - h'}{H + h' - f}$$

représentera la proportion d'acide carbonique contenue dans le gaz supposé sec.

On procède ainsi avec les divers absorbants.

Dans certains cas, on opère par combustion. A cet effet, on introduit dans le laboratoire le gaz combustible, qu'on fait ensuite passer dans le mesureur. Puis on introduit de l'oxygène en proportion convenable dans le laboratoire. On l'envoie dans le mesureur et l'on détermine de nouveau la pression. La nouvelle pression du mélange, après que l'on a ramené le mercure du mesureur à son niveau primitif, est égale à $H'''' + h'''' - f$: H'''' étant la hauteur barométrique, h'''' la différence de niveau dans les deux tubes.

Avant de déterminer la combustion, il est bon d'attendre un certain temps pour laisser les gaz se mélanger; ou, ce qui vaut mieux, de faire passer le mélange, à deux ou trois reprises, du mesureur dans le laboratoire, et du laboratoire dans le mesureur. Lors du dernier passage, on a soin que le mercure descende jusqu'en bas du tube capillaire ah, afin que tout le gaz prenne part à la combustion. On fait alors passer l'étincelle.

Après l'explosion, on détermine dans le mesureur un léger excès de pression, en versant du mercure dans l'autre branche. Puis on ouvre les robinets r et r', et on laisse le gaz se détendre, jusqu'à ce que la colonne mercurielle du tube capillaire affleure un repère β. Les robinets r et r' sont alors fermés et le mercure du mesureur est ramené au niveau primitif. On mesure la nouvelle pression.

On peut évidemment appliquer cet appareil à des analyses d'un genre quelconque; chacune des absorptions se faisant dans un tube spécial, séparé du mesureur. Quoique le nombre des diverses manipulations soit assez grand, la durée d'une expérience totale n'est pas très longue. Ainsi une analyse par combustion peut être effectuée en moins de trois quarts d'heure.

La précision est très grande, attendu que l'on ne mesure que des hauteurs de mercure, le volume du gaz étant toujours le même. On n'a pas à craindre les erreurs de jaugeage des tubes, et il est inutile de connaître les capacités. La mesure des hauteurs se fait fort exactement, à $\frac{1}{10}$ de millimètre près. On pourrait d'ailleurs faire ces lectures avec une précison plus grande encore, si l'on se servait d'un cathétomètre.

Les appareils de Frankland et Ward, de Mac Leod, de Frankland et Armstrong, de L. Thomas, reposent sur des principes et des dispositions analogues à celui de Regnault, avec des modifications souvent fort ingénieuses. On se bornera à les signaler, leur usage étant moins répandu. Nous signalerons seulement certains perfectionnements apportés par M. Schlœsing.

§ 7. — Système de M. Schlœsing.

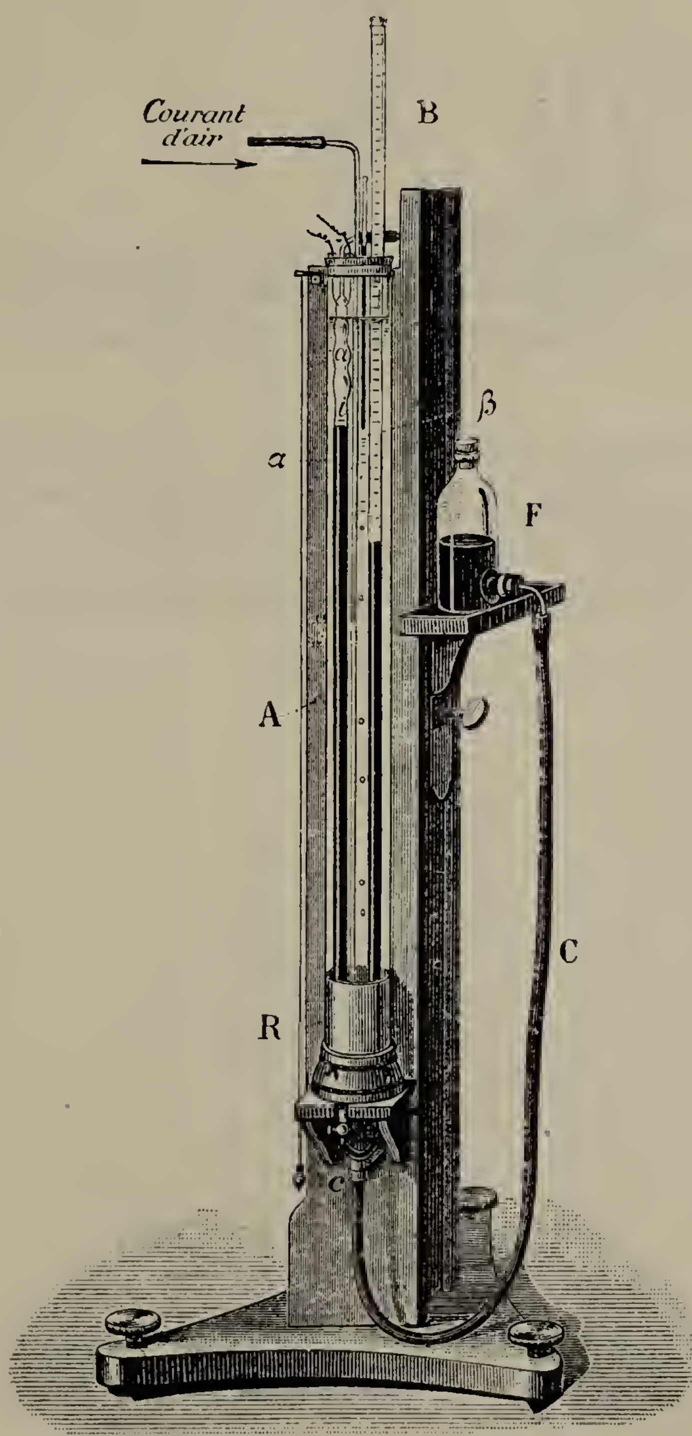
Le système mesureur est constitué comme dans l'appareil Regnault par deux tubes communiquant entre eux par l'intermédiaire d'une pièce de fonte sur laquelle ils sont mastiqués (*fig.* 101). Cette même pièce sert également à les mettre en relation, par un caoutchouc, avec un réservoir à mercure mobile (*fig.* 102).

L'un des tubes qui doit contenir le gaz est surmonté d'une série de renflements (*fig.* 103), destinés à en augmenter la capacité. Il se termine par un tube capillaire, qu'un caoutchouc relie à un tube recourbé t', semblable au tube de la pipette Doyère, lequel plonge dans une cuve à mercure M. L'extrémité e de ce tube est soigneusement rodée, et peut être fermée hermétiquement, grâce à une rondelle de caoutchouc.

Le tube B est un manomètre à air libre.

Les deux tubes A et B portent deux traits de repère α et β, situés dans un même plan horizontal. Ils sont entourés d'un manchon plein d'eau, fixé à la pièce de fonte qui sert de support aux deux tubes.

Fig. 101.

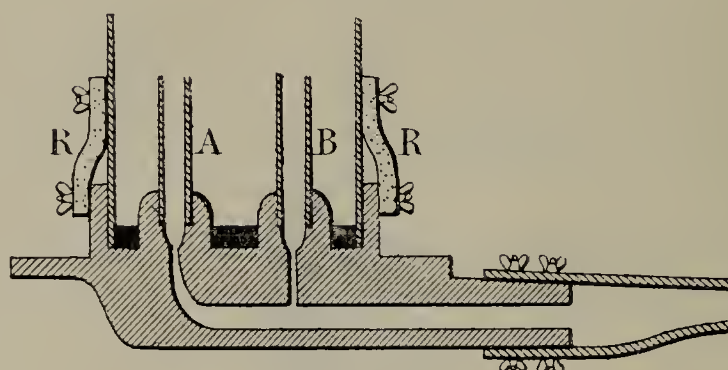


Une petite couche de mercure empêche le contact direct de l'eau et de la fonte. Une trompe soufflante insuffle constamment de l'air dans la colonne liquide, afin d'en égaliser la température.

Manipulation. — On commence par faire passer un peu d'eau dans le tube A. A cette fin, on remplit ce tube de mercure, ainsi que le tube t', jusqu'en e. Puis on dispose une éprouvette L, pleine d'eau, sur la

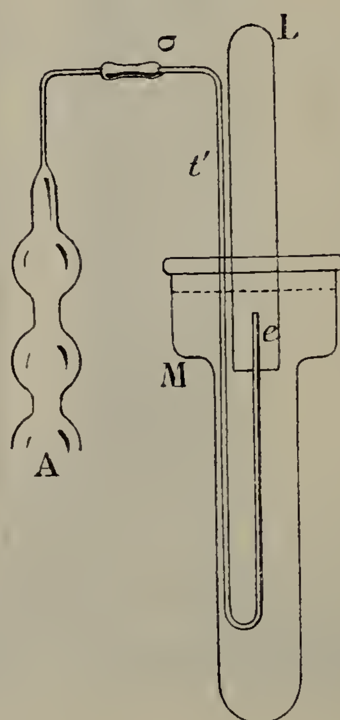
cuve M. En manœuvrant le réservoir de mercure, on provoque une aspiration en A; une certaine quantité d'eau est entraînée. On la rejette ensuite par une manœuvre inverse.

Fig. 102.



Cela fait, on remplace l'éprouvette L pleine d'eau par une éprouvette renfermant le mélange gazeux à étudier et l'on en remplit le tube A jusqu'au repère α. On abaisse le tube t', de façon à y introduire une colonne de mercure, jusqu'en un point de repère σ.

Fig. 103.



On ramène alors le niveau du gaz à affleurer exactement en α et on lit la différence de niveau h du mercure, dans les tubes A et B.

On a ainsi la force élastique du gaz, saturé d'humidité à la température t du manchon. La force élastique réelle du gaz supposé sec est donc $H + h - f$; f étant la tension maxima de la vapeur d'eau à t°.

Cette mesure étant réalisée, on peut faire agir sur le gaz un réactif approprié (ce qui s'obtient en faisant passer le gaz dans une éprouvette située sur la cuve à mercure et contenant le réactif).

L'absorption terminée, on établit la nouvelle force élastique du gaz, en opérant absolument comme dans le premier cas.

Soient h', la nouvelle différence de niveau au profit du tube A; H', la nouvelle pression atmosphérique du moment; la nouvelle force élastique du gaz sec est : $H' - h' - f$.

La diminution de la force élastique du mélange primitif due à l'absorption est donc :

$$(H + h - f) - (H' - h' - f') = H - H' + h + h'$$

et la proportion de l'élément absorbé dans le mélange :

$$\frac{H - H' + h + h'}{H + h - f}.$$

Pour toute nouvelle absorption, on opère de la même façon.

On conçoit dès lors facilement que toutes les mesures se ramènent à des lectures de hauteur de mercure.



CHAPITRE IV.

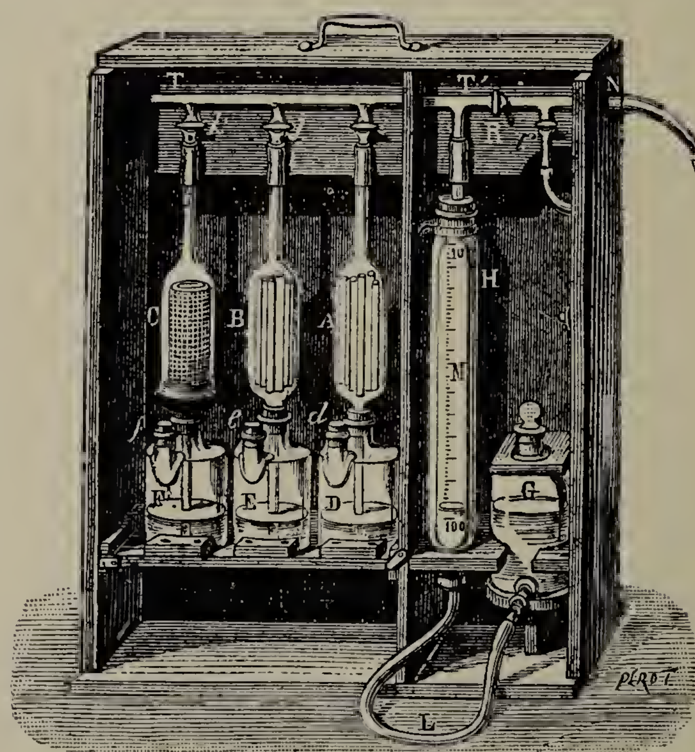
APPAREILS INDUSTRIELS.

Ces appareils sont destinés, pour la plupart, à mettre en action une série d'absorbants et à mesurer le changement de volume qu'ils déterminent. Nous les décrirons brièvement.

§ 1. — Appareil Orsat [1].

Cet appareil (*fig.* 104) permet d'opérer d'une façon rapide sur les gaz des hauts fourneaux. Il comprend un tube mesureur M, entouré

Fig. 104.



Appareil Orsat.

d'un manchon d'eau. Il est relié par sa partie inférieure à un flacon pouvant être élevé ou abaissé. Une rampe formée d'un tube capil-

[1] *Ann. des Mines* (7), t. VII, 1875.

laire relie, d'une part, au tube mesureur M et, d'autre part, à des flacons absorbants A, B, C. Ceux-ci contiennent, le premier, une solution de potasse; le deuxième, une solution de pyrogallate de potasse, et le troisième, une toile de cuivre enroulée et une solution concentrée de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque.

Le gaz à essayer est introduit par le robinet R. On ajoute souvent à l'appareil un tube à combustion.

Manipulation. — On abaisse le réservoir G, de manière à produire une absorption en A, B, C, dont on provoque de la sorte le remplissage complet; par une nouvelle manœuvre du réservoir G, on introduit 100^{cm^3} du gaz à essayer dans le tube M.

Le reste des manipulations est facile à comprendre. Par des manœuvres convenables du réservoir G, on fait successivement passer le gaz dans les tubes absorbants. On mesure chaque fois le nouveau volume. En dernier lieu, on en détermine la combustion, après y avoir mélangé un volume convenable de gaz de pile.

On analyse ainsi des mélanges d'oxygène, d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'azote. On peut aussi opérer la combustion de l'hydrogène et des carbures d'hydrogène.

§ 2. — Appareil Dupré.

Il se compose (*fig.* 104) de deux tubes gradués C et B servant de mesureurs, et entourés d'un manchon réfrigérant R. Ils sont reliés par la base à un réservoir M, d'une part, et par leur partie supérieure à un tube capillaire, qui les met en communication avec des tubes absorbants E, F, etc., et avec un tube à combustion I. Des robinets permettent d'établir ou d'interrompre la communication. On opère sur le mercure.

Les tubes à absorption sont formés de deux ampoules.

L'ampoule supérieure contient des corps solides, sans fonction chimique, tels que des tubes de verre destinés à multiplier les surfaces de contact des gaz et des réactifs.

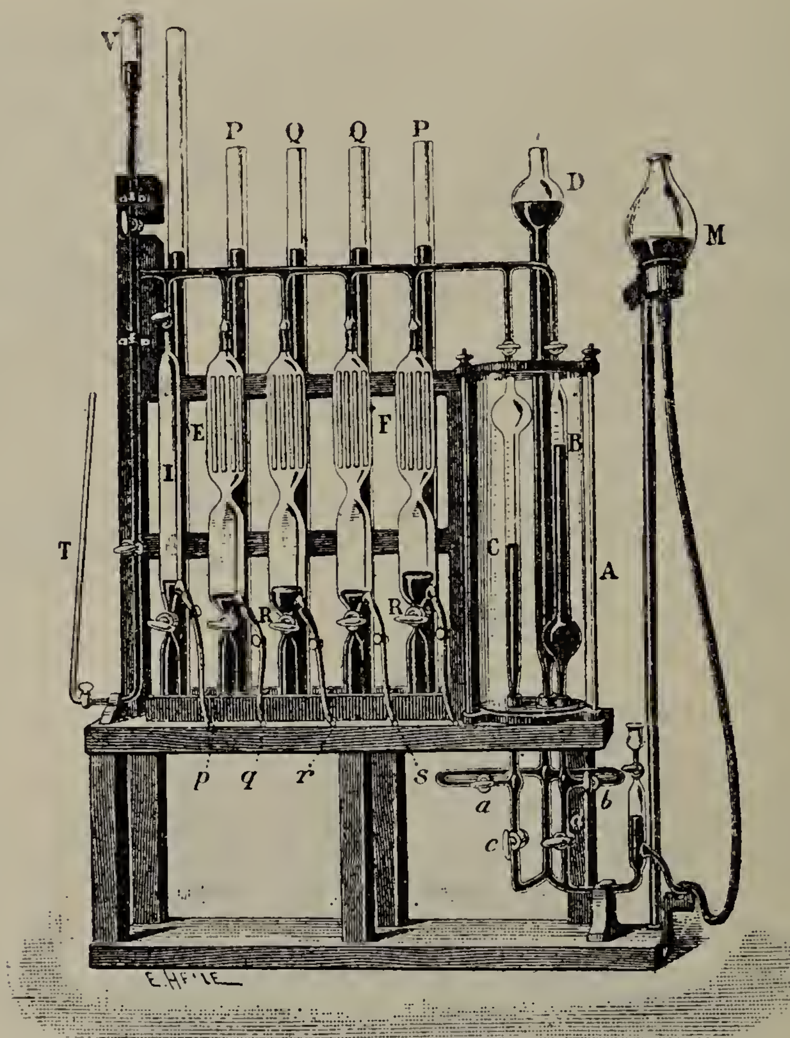
L'ampoule inférieure est pourvue de robinets recourbés à 180 degrés ouverts en P, P, Q, Q, et munis de tubulures *p*, *q*, *r*, *s* ajustées sur chaume sur un caoutchouc à pince.

Manipulation. — On commence par introduire les réactifs absorbants dans les tubes E, F, etc. A cet effet on desserre les pinces, on pose les caoutchoucs dans les vases à réactifs et l'on provoque une aspi-

ration. On remet les pinces; on verse du mercure par P, P, Q, Q, et l'on ouvre les robinets, de façon à faire monter les réactifs jusqu'à la naissance des tubes capillaires.

On aspire le mélange gazeux en C par le tube T, et en versant du mercure en V, on chasse complètement le gaz dans le tube capillaire.

Fig. 105.



Appareil Dupré.

Le robinet *n* étant fermé, on abaisse le réservoir, de façon à amener le niveau du mercure dans un même plan en M et en C. On note le volume.

On ouvre le robinet du tube absorbant dont on désire utiliser le réactif; on élève en même temps le réservoir : le gaz vient en contact avec le réactif. L'opération terminée, une manœuvre inverse ramène le gaz en C, où l'on fait, en opérant comme précédemment, une nouvelle mesure de volume.

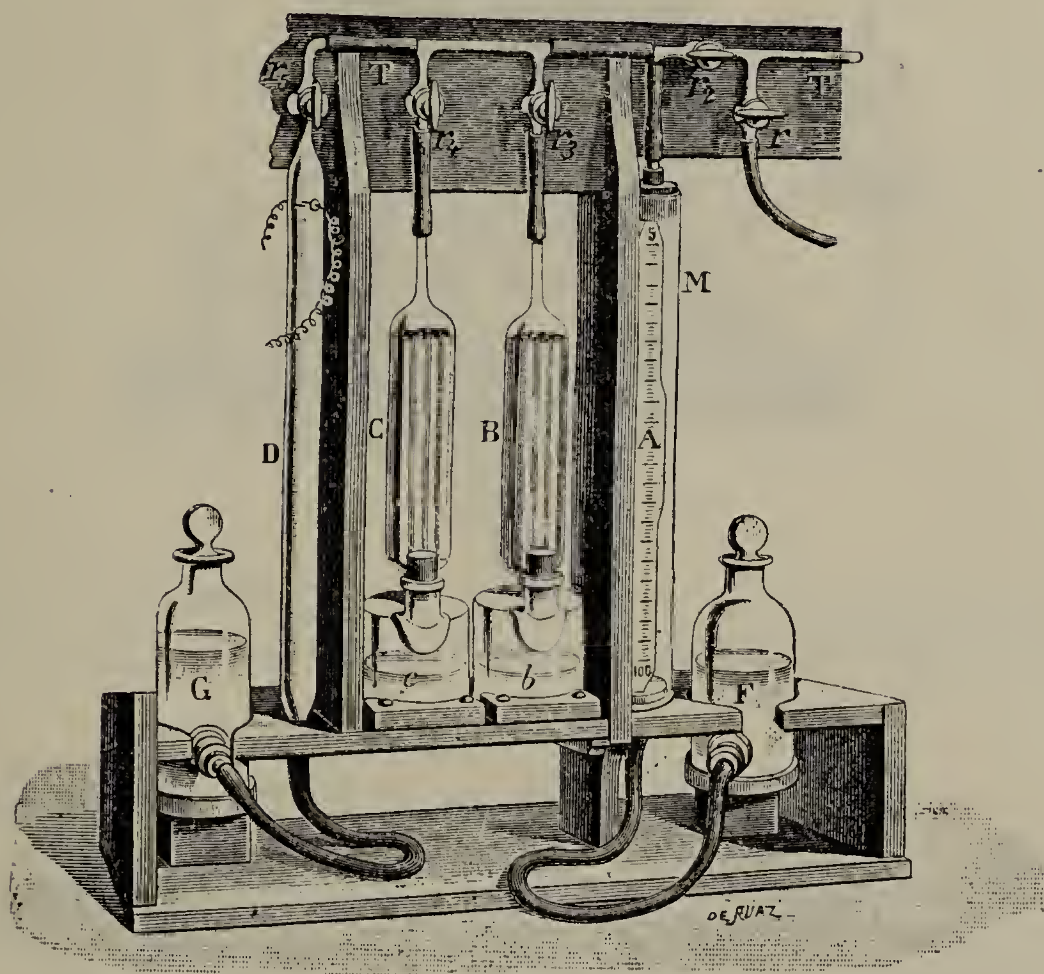
L'essai eudiométrique s'exécute d'une façon analogue. Le gaz préalablement mesuré est introduit dans l'eudiomètre I. On mesure ensuite

un certain volume d'oxygène et on l'introduit aussi en I. Puis on provoque la combustion et l'on mesure le résidu.

§ 3. — Appareil Léo Vignon (1).

Cet appareil (*fig.* 106) repose sur les mêmes principes. Il suffira d'en donner la figure.

Fig. 106.



Appareil Léo Vignon.

§ 4. — Appareil Coquillion.

Cet appareil (*fig.* 107) est destiné à produire la combustion lente du grisou, et plus généralement celle de l'hydrogène, ou des gaz hydrocarbonés, mélangés avec des proportions considérables d'air ou d'oxygène. Son principe consiste à mettre ces mélanges en contact avec un fil de platine, ou mieux de palladium, rougi par un courant électrique.

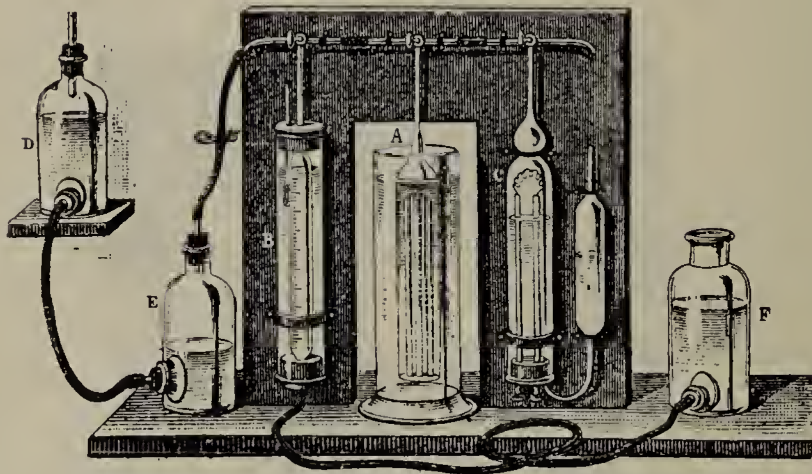
Si le mélange était fait dans les proportions exactes des gaz ton-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 5 septembre 1897.

nants, il serait exposé à faire explosion. Mais on opère d'ordinaire en dehors des limites de combustibilité brusque.

Il doit y avoir, dans tous les cas, une dose d'oxygène excédant celle d'une combustion totale. Sinon il se produit soit du carbone libre, soit de l'oxyde de carbone, soit même de l'hydrogène.

Fig. 107.



Grisoumètre Coquillion.

A est le tube mesureur; B le tube absorbant (potasse); C renferme la spirale de palladium, actionnée par le courant.

§ 5. — Burette a gaz de Bunte.

C'est une burette graduée surmontée d'un entonnoir *a* portant un repère (*fig.* 108); la burette est fermée à ses deux extrémités, rétrécies par des robinets. Le robinet supérieur est à trois voies.

Le volume de la burette est d'environ 110^{cm^3}; elle est graduée en dixièmes; le zéro de la graduation est à quelques centimètres au-dessus du robinet inférieur et le chiffre 100 au ras du robinet supérieur.

Le tube qui relie la burette à l'entonnoir est capillaire.

Dans ces conditions, la mesure du volume d'un gaz se fait toujours sous la pression atmosphérique, augmentée de la hauteur de la colonne d'eau renfermée dans l'entonnoir, rempli jusqu'à l'index.

Le tube gradué est maintenu par un support en fer. Ce support porte un second bras, sur lequel repose un entonnoir, la douille peut être reliée, grâce à un petit caoutchouc, à l'extrémité capillaire inférieure de la burette.

On opère dans un lieu où la température est constante.

Un flacon à deux tubulures de faible capacité sert d'aspirateur. Il

doit fermer hermétiquement par deux bouchons laissant passer deux tubes dont l'un plonge dans le liquide.

Manipulations. — On commence par remplir la burette d'eau, soit par le bas, soit à l'aide de l'entonnoir disposé à cet effet. On met ensuite le canal longitudinal *f* du robinet *b* en relation avec le tube

Fig. 108.



Burette à gaz Bunte.

à gaz, déjà rempli de ce dernier, et l'on aspire, en laissant couler l'eau par la partie inférieure *c*, etc.

On peut aussi remplir la burette du gaz à analyser, en faisant passer ce gaz au moyen d'une pompe en caoutchouc, ou d'un aspirateur à sec, jusqu'à ce que tout l'air soit expulsé; puis on refoule de l'eau et l'on règle le volume.

Pour absorber le gaz, il est nécessaire d'introduire le réactif dans l'appareil. A cet effet, on aspire, à l'aide du flacon, l'eau qui se trouve

dans l'appareil jusqu'au robinet *c*. On ferme celui-ci et l'on plonge la pointe de la burette. Au sein au réactif liquide contenu dans une petite capsule. En ouvrant *c*, le liquide absorbant remplaçant l'eau aspirée monte dans la burette; il n'y a plus qu'à amener le liquide en contact immédiat avec le gaz.

L'absorption finie, on replonge la pointe de la burette dans la capsule contenant le réactif et l'on ouvre le robinet *c* : le liquide monte dans la burette, de façon à remplacer le gaz absorbé. Après répétition des mêmes opérations jusqu'à ce que le niveau reste constant, il ne reste plus qu'à amener le gaz à la pression voulue. Pour y parvenir, on ouvre *b* de façon à laisser couler de l'eau dans la burette tout le long des parois intérieures de celle-ci. Puis, le robinet *c* étant toujours ouvert, on remplit l'entonnoir jusqu'à l'index pour remplacer l'eau écoulée. On fait alors la lecture.

Après avoir aspiré l'eau de la burette, on peut y introduire un nouveau réactif et absorber une autre partie constituante du mélange gazeux ; et ainsi de suite, un nombre quelconque de fois.

Applications. — Cette burette peut être employée pour le dosage de l'acide carbonique, de l'oxygène, des gaz combustibles mélangés d'air, dans les fumées des fours, dans les gaz des hauts-fourneaux et d'éclairage.

§ 6. — Burette a gaz de Hempel (1).

Elle est formée de deux tubes de verre A et B (*fig.* 109) recourbés à la base à angles droits et reliés ensemble au moyen d'un caoutchouc; le mesureur A fermé à sa partie supérieure par une pince de Mohr et un caoutchouc. On adjoint à la burette des pipettes d'absorption, des pipettes productrices d'hydrogène et un tube à mousse de palladium pour le dosage spécial de l'hydrogène.

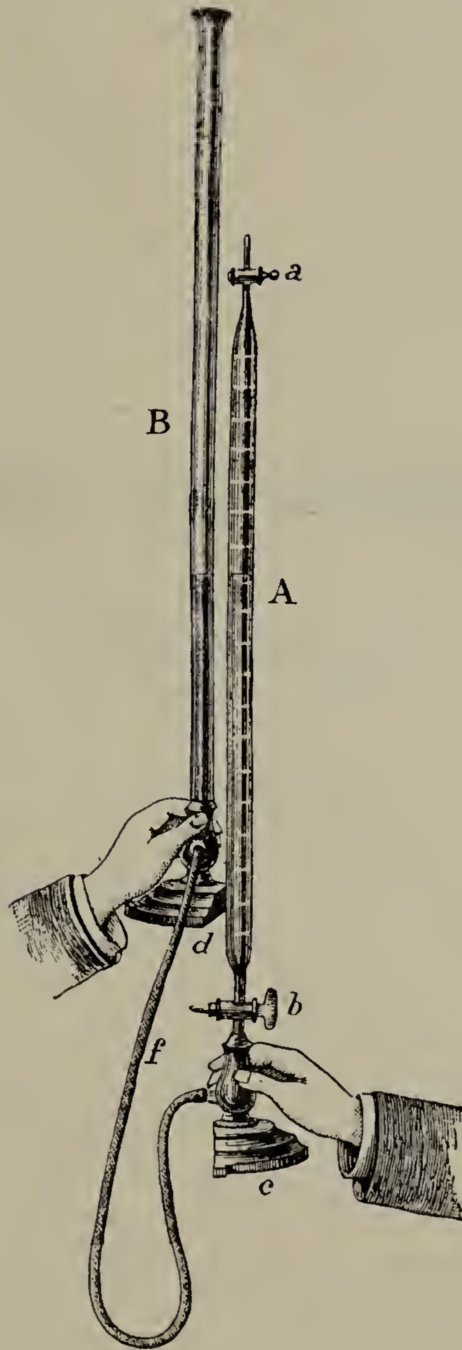
Manipulation. — On commence par remplir le tube mesureur A d'eau distillée : ce qui se fait en élevant le tube B, ouvrant le robinet *b* et desserrant la pince. Cela fait, on relie le récipient à gaz au sommet du tube A et en abaissant le tube B, on aspire en A le volume gazeux nécessaire. On fait la lecture du volume, en maintenant le niveau du liquide sur un même plan dans les deux tubes.

---

(1) Hempel, *Neue Methoden zür Analyse der Gaze.* Vienne, 1880.

Pour introduire le réactif, on serre le caoutchouc de base et l'on verse rapidement l'eau du tube B, qu'on remplace par le réactif. Il suffit ensuite d'élever le tube B, pour faire passer le réactif en A.

Fig. 109.



Burette à gaz Hempel.

On emploie :

Une pipette à gaz, formée de deux boules réunies par un tube fin et munies chacune d'un tube capillaire recourbé ;

Une pipette productrice d'hydrogène, analogue à la précédente; sauf une tubulure permettant l'introduction d'un cylindre de zinc, destiné à réagir sur de l'eau acidulée;

Une burette à explosion;

Deux électrodes servant à la préparation du gaz détonant par électrolyse;

Enfin un tube destiné à opérer la séparation de l'hydrogène et du méthane, en se fondant sur les propriétés absorbantes du palladium pour l'hydrogène.



LIVRE QUATRIÈME.

MONOGRAPHIES.

LIVRE QUATRIÈME.

MONOGRAPHIES.

Le Livre IV est consacré à la détermination individuelle des gaz : caractères qualitatifs et procédés quantitatifs.

Nous allons indiquer sommairement pour chaque gaz séparé :

1° Les propriétés numériques caractéristiques, telles que :

Poids atomique et poids moléculaire;

Poids du litre;

Analyse spectrale, rapportée à la pression normale $0^m,760$;

Point d'ébullition sous la pression $0^m,760$;

Solubilités dans l'eau et dans l'alcool.

Les tensions de vapeur, sous différentes pressions, ont été indiquées, pour un certain nombre de gaz, dans le Livre III (p. 210).

2° Les propriétés physiques et chimiques apparentes dans des essais immédiats, telles que :

Couleur, odeur, saveur;

Stabilité à la température ordinaire;

Réaction de l'eau contenue dans l'air, sous forme de vapeur non saturée (gaz fumants à l'air);

Réaction de l'eau sous forme liquide;

Solubilité à divers degrés dans l'eau, dans l'alcool, etc.;

Réactions acide, alcaline, ou neutre vis-à-vis du tournesol;

Absorption par les alcalis ou les acides, purs ou étendus;

Inflammabilité, ou aptitude à entretenir la combustion, et produits appréciables de celle-ci.

3° Action de la chaleur;

Action de la lumière;

Action de l'électricité (étincelle et effluve).

4° Actions chimiques proprement dites plus approfondies, telles que :

Réaction des autres gaz;

Réaction des métaux et de leurs oxydes;

Réaction des sels métalliques et des dissolutions diverses.

5° On terminera par l'indication des méthodes propres au dosage de chaque gaz.

On signalera, en même temps que les gaz permanents à la température de 0°, un certain nombre de substances possédant une tension de vapeur considérable à la température ordinaire : substances susceptibles d'être rencontrées fréquemment dans les analyses gazeuses et d'être reconnues et dosées par les mêmes méthodes. C'est une application importante et souvent négligée, ou méconnue, des méthodes exposées dans le présent Ouvrage.

Signalons d'abord quelques données générales.

(I). — *Poids et densité des gaz.*

Poids du litre d'air : $1^{g},2927$ au niveau de la mer, sous le parallèle de 45°.

C'est $\frac{1}{773,28}$ du poids de l'eau distillée à 0°; $0^{m},776$.

Poids d'un gaz, M étant le poids moléculaire, à t et H :

$$P = 0,09\left(1 - \frac{1}{562}\right)\frac{M}{2}\,\frac{1}{1 + 0,00367\,t}\,\frac{H}{760}.$$

Densité : $D = 0,07\left(1 - \frac{1}{135}\right)\frac{M}{2}.$

§ 1. — OXYGÈNE. O = 16.

1° *Données numériques.*

Poids moléculaire : $O^2 = 32$.

Poids du litre à 0° et 0m,760......... 1g,4293

Analyse spectrale sous la pression normale 0m,760.

Petite bande rouge, extrémité droite.	6173
Raie fugace rougeâtre......................	5300 (Pt)
4 raies vertes, la plus brillante à gauche.....	5205 (Pt)
5 raies bleu verdâtre, dont 2 plus brillantes...	4943 4925
Nombreuses raies violettes larges : les principales..................................	4688 4660 (Az?)
Suite de petites bandes violettes diffuses; mesures..................................	4463 (Az?) 4423 4368 très diffuse

Les bandes sont généralement plus nettes vers la partie la moins réfrangible du spectre, c'est-à-dire vers la gauche de l'échelle. Les mesures se rapportent à la partie gauche.

Point d'ébullition sous la pression 0m,760 : — 181°,4.
Solubilité dans l'eau (coefficient).

0°... 0,0411 15°... 0,0299 20°... 0,0284

Solubilité dans l'alcool (coefficient).

0°... 0,284 15°... 0,284 20°... 0,284

2° *Propriétés physiques et chimiques apparentes.*

Gaz incolore, inodore, insipide ; ne s'altérant pas spontanément;
Non fumant à l'air ;
Très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool;
Sans action sur le tournesol rouge ou bleu;
Non absorbable à froid par les acides en général, ou par les alcalis soit concentrés, soit étendus;
Non inflammable;
Mais comburant : rallume une allumette présentant quelques points

en ignition et produit la combustion vive des matières hydrocarbonées ;

Oxyde lentement à froid la plupart des métaux et des composés organiques, particulièrement les métaux avec le concours des acides étendus, et les composés organiques avec le concours des alcalis.

3° *Actions chimiques de la chaleur et de la lumière.*

Nulles dans les conditions ordinaires; mais ces agents activent les oxydations.

4° *Action de l'électricité.*

Une série d'étincelles électriques change partiellement l'oxygène en ozone, sans formation de vapeurs rouges.

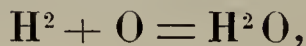
Ce changement est produit plus aisément et en plus grande quantité par l'effluve.

Sous ces influences, l'oxygène attaque fortement le mercure.

L'oxygène humide attaque d'ailleurs lentement le mercure, même à froid et sans le concours de l'électricité.

5° *Actions chimiques proprement dites, utilisées dans l'analyse des gaz.*

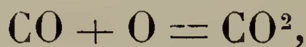
L'oxygène, mêlé avec l'hydrogène, détone en formant de l'eau



$$H^2 + O = H^2O,$$

liquide neutre. La réaction a lieu sans résidu gazeux, si l'on opère dans les proportions convenables : 2^{vol} d'hydrogène pour 1^{vol} d'oxygène.

L'oxygène, mêlé avec l'oxyde de carbone, détone, en formant un volume égal au sien d'acide carbonique



$$CO + O = CO^2,$$

entièrement absorbable par la potasse.

L'oxygène est absorbé lentement à froid par le phosphore humide, avec phosphorescence, visible dans l'obscurité.

Il est absorbé aussi à froid par les sulfures alcalins dissous; par le cuivre en présence de l'acide sulfurique étendu, etc.

La baryte anhydre absorbe l'oxygène vers le rouge sombre. Cette réaction est réversible, c'est-à-dire susceptible de régénérer l'oxygène.

6° *Dosage.*

La réaction de l'hydrogène sur l'oxygène peut être utilisée pour doser l'oxygène très exactement dans l'air et dans divers mélanges gazeux.

On dose l'oxygène à froid : à l'aide du phosphore (p. 155);

Ou bien à l'aide du chlorure cuivreux ammoniacal (p. 194);

Ou du sulfate chromeux dissous, peu usité;

Ou de l'hydrosulfite de soude;

Ou du pyrogallol additionné de potasse (p. 185).

Les conditions de ces dosages et les causes d'erreurs ont été indiquées aux endroits cités.

§ 1 *bis*. — Ozone.

Oxygène polymérisé.

Poids moléculaire : $Oz = O^3 = 48$.

Poids du litre..........................	$2^g,14$
Point d'ébullition	$-119°$

Gaz presque incolore, sous une faible épaisseur; coloré en bleu sous une épaisseur considérable (p. 84, *fig.* 38); avec bandes d'absorption spéciales.

Odeur propre, irritante, extrêmement sensible dans l'air à la dose d'un millionième et même au-dessous.

Très peu soluble dans l'eau, l'ozone se dissout dans l'éther anhydre en formant du peroxyde d'éthyle, corps explosif, mais décomposable à son tour par l'eau en alcool et eau oxygénée. Cette dernière donne lieu à une réaction très sensible, par la belle coloration bleue qu'elle communique à une solution étendue d'acide chromique libre.

L'ozone se décompose spontanément, d'autant plus vite que la température est plus élevée. Cette destruction est subite à 250°; elle l'est aussi par une compression brusque.

L'ozone oxyde à froid une multitude de corps. Dans la plupart des cas, il se décompose ainsi, en cédant à la matière oxydable la moitié de son volume d'oxygène et en en mettant en liberté son propre volume.

L'ozone humide oxyde à froid l'argent, en formant un peroxyde noir. Il attaque le mercure, le phosphore, etc.

Il enflamme l'hydrogène phosphoré, l'éthylène et divers autres gaz hydrocarbonés.

Il oxyde l'ammoniaque, avec formation de fumées blanches d'azotite et d'azotate. Il décolore l'indigo, attaque et perce le caoutchouc. Il met en liberté l'iode de l'iodure de potassium, peroxyde le protoxyde de thallium, les solutions de sels manganeux, etc., etc.

Dosage.

On dose l'ozone au moyen d'une solution titrée d'acide arsénieux, employée en excès.

A cet effet on prépare une liqueur titrée arsénieuse, soit $2^g,475$ As^2O^3 dans un litre renfermant 5^{cm^3} d'une solution chlorhydrique concentrée.

On vérifie ce titre, en versant dans un volume déterminé de la liqueur arsénieuse un excès notable de permanganate de potasse étendu, préalablement titré et additionné d'un grand excès d'acide sulfurique. On complète ensuite la décoloration, à l'aide d'une solution titrée d'acide oxalique étendu. Ces opérations se font à froid, ou dans une liqueur tiède. On dépasse un peu la limite avec l'acide oxalique; puis on revient en versant goutte à goutte le permanganate, jusqu'à réapparition permanente de la teinte rose.

Les dosages ont lieu dans ces conditions à $\frac{1}{10}$ de milligramme.

Après titrage préalable de la liqueur arsénieuse, on fait agir sur 10^{cm^3} de cette liqueur le gaz contenant de l'ozone; ce qui s'effectue par agitation, durant quelques minutes, dans un petit flacon de capacité connue, renfermant le gaz ozoné; puis on titre comme il vient d'être dit le permanganate restant. La différence des deux résultats indique le poids de l'oxygène absorbé : le poids de l'ozone est triple. (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. X, p. 162.)

§ 2. — Azote.

Az = 14,04 ou plus simplement 14.

1° *Données numériques.*

Poids moléculaire : $Az^2 = 28$.

Poids du litre à 0° et 0m,760 : 1g,2505.

Analyse spectrale sous la pression 0m,760.

2 raies rouges, larges, séparées par un intervalle noir.		5948 5928
Une raie très fine		5713
Larges raies vertes	la plus large	5688
	la plus étroite	5670
Bandes bleu verdâtre peu nettes		5173 à 5183
Raies bleu verdâtre		5048
Bande bleue		5003 à 5013
3 raies violettes		4662 4650
Petites bandes violettes, au bord gauche		4463

Point d'ébullition, sous la pression 0m,760 : — 193°.
Solubilité dans l'eau (coefficient).

0°... 0,02035 15°... 0,0148 20°... 0,0140

Solubilité dans l'alcool (coefficient).

0°... 0,126 15°... 0,121 20°... 0,120

2° *Propriétés physiques et chimiques apparentes.*

Gaz incolore, inodore, insipide, ne s'altérant pas spontanément, non fumant à l'air;

Très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool;

Sans action sur le tournesol rouge ou bleu;

Non absorbable à froid par les acides, ou par les alcalis tant concentrés qu'étendus.

Ni inflammable, ni comburant; éteignant les corps en combustion.

3° *Actions chimiques de la chaleur et de la lumière.*

Nulles dans les conditions ordinaires.

4° *Action de l'électricité.*

Elle ne produit aucune modification permanente sur l'azote pur.

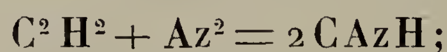
L'azote mélangé d'oxygène et traversé par une série d'étincelles produit du peroxyde d'azote; lequel se présente sous la forme de vapeurs rouges, à odeur nitreuse, colorant en rose le sulfate ferreux en poudre délayée dans l'acide sulfurique concentré.

L'effluve agit d'une façon analogue, plus lentement.

L'azote mélangé d'hydrogène et soumis à l'action prolongée de l'effluve s'y combine, en formant des doses notables et mesurables d'ammoniaque.

Le même mélange, soumis à l'action d'une série prolongée d'étincelles électriques, ne change pas de volume d'une façon appréciable, quoiqu'il s'y forme une trace non mesurable d'ammoniaque. Mais, si l'on opère en présence d'un acide étendu, la proportion de l'ammoniaque tend à s'y accumuler à l'état de sel.

L'azote mélangé avec l'acétylène, ou avec une vapeur hydrocarbonée quelconque susceptible de fournir de l'acétylène, s'y combine à volumes égaux, sous l'influence d'une série d'étincelles électriques,



$$C^2H^2 + Az^2 = 2CAzH;$$

il forme ainsi de l'acide cyanhydrique, caractérisable par la production du bleu de Prusse.

Pour le constater après réaction, on introduit dans l'éprouvette un très petit fragment de potasse et une goutte d'eau : ce qui forme du cyanure de potassium. On lave l'éprouvette avec un peu d'eau et l'on verse dans cette eau quelques gouttes d'un mélange de sulfates ferreux et ferrique : ce qui précipite un mélange des deux oxydes de fer, la liqueur devant rester alcaline. On y ajoute avec précaution un faible excès d'acide chlorhydrique étendu, de façon à la rendre légèrement acide, et l'on voit apparaître la coloration du bleu de Prusse.

L'azote est absorbé par l'eau sous une influence très énergique d'effluve, en formant de l'azotite d'ammoniaque.

Si l'azote est mêlé d'oxygène, il se forme à froid de l'acide azotique; ou bien un azotate, en présence d'un alcali.

L'azote est absorbé par le sulfure de carbone et s'y combine sous l'influence de l'effluve, en formant un composé de l'ordre des sulfocyanures.

Les réactions de l'oxygène et de l'acétylène sur l'azote sont particulièrement caractéristiques.

5° *Actions chimiques proprement dites.*

L'azote n'est sensible à aucune réaction chimique proprement dite, au voisinage de la température ordinaire. Mais, à partir du rouge sombre, il se combine, aux métaux alcalins : potassium, sodium, lithium, calcium, etc.; en formant des azotures, que l'eau décompose à froid avec régénération d'ammoniaque.

Si le carbone est présent simultanément, il se forme des cyanures.

6° *Dosage.*

Le dosage de l'azote gazeux s'effectue en volumes : c'est le résidu subsistant après la combustion totale des gaz combustibles par l'air.

L'azote extrait de l'air renferme en petites quantités l'argon et ses congénères. Pour obtenir l'azote tout à fait pur, il faut le préparer au moyen d'un azotite mélangé avec un sel ammoniacal.

---

§ 3. — Argon. Ar = 39,9.

Poids moléculaire : 39,9.

Poids du litre à 0° et $0^m,760$: $1^g,78$.

Analyse spectrale sous la pression $0^m,760$.

Rouge	6163
	6107
	6031
	5971
	5911
Jaune double	5892
	5863
	5793
	5773
	5773
	5651
	5573
	5560
	5503
	5462 (Hg)
Vertes	5190 (Az)
	5165
	5143 (Az)
	5065 (Az)
	5020
	4968
	4886 (Az?)
Bleues	4813 (Az)
	4775 (Az)
	4741 (Az?)
Violettes	4673
	4626
	4562

L'argon est surtout caractérisé par deux raies rouges, moins réfrangibles que celles de l'hydrogène.

Point d'ébullition : — 187°.

L'argon est $2\frac{1}{2}$ fois plus soluble dans l'eau que l'azote.

L'argon ne possède guère que des propriétés chimiques négatives. Il n'est pas absorbé par les métaux alcalins et il ne s'unit pas à l'oxygène.

Cependant il est absorbé par le sulfure de carbone, sous l'influence prolongée de l'effluve (p. 139).

En présence de la vapeur de benzine et du mercure, il produit peu à peu par l'action de l'effluve une fluorescence spéciale, visible en plein jour sous la pression atmosphérique (p. 137).

Le *krypton*, Kr = 81,8; le *néon*, Ne = 20; et le *xénon*, X = 128 existent aussi en petites quantités dans l'air atmosphérique. Ils sont caractérisés par des spectres spéciaux. Ce sont des gaz jusqu'ici rebelles à toute réaction et qui paraissent être, comme l'argon et l'hélium, monoatomiques.

---

§ 4. — Hélium. He = 4.

Poids moléculaire : 4.

Poids du litre à 0° et $0^m,760$: $0^g,18$.

Analyse spectrale sous la pression $0^m,760$.

	5890 (Na)
	5875 !!!
	5460 (Hg)
	5014 !!
	4923
Bande..............................	4723

L'hélium est caractérisé par une belle raie jaune, deux raies vertes et des raies violettes.

L'hélium est moins soluble dans l'eau que l'hydrogène.

C'est un gaz inerte comme l'argon; inattaquable par les métaux alcalins, ou par l'oxygène.

Soumis à l'action de l'effluve, en présence du sulfure de carbone, il est absorbé (p. 139).

En présence de la vapeur de benzine et du mercure, il produit peu à peu, comme l'argon, une fluorescence qui lui est propre, visible en plein jour, sous la pression atmosphérique (p. 137, 138).

§ 5. — Air ordinaire.

	Composition en volume.	Composition en poids.
Az	78,06	75,5
O	21,00	23,2
Ar, etc.	0,94	1,3
	100,00	100,0

Poids du litre à 0° et $0^{m},760$: $1^{g},2927$.

Les propriétés physiques et chimiques de l'air sont celles d'un mélange d'azote et d'oxygène.

Solubilité. — 1^{l} eau de pluie renferme 23^{cm^3} de gaz (volume réduit), soit :

	Composition en volume.	Composition en poids.
	cm³	
O	7,4	32,15
Az brut	15,1	65,66
CO^2	0,5	2,19
		100,00

On croit opportun d'indiquer ici les résultats de l'analyse spectrale de l'air, sous la pression $0^{m},760$.

Aucune raie de l'hydrogène.

Double raie jaune rouge	5934 (Az)
Raies vertes	5708
Double raie	5683 (Az)
	5668 (Az)
Bande verdâtre milieu	5543
» verte	5498 (Az)
» verte	5166 à 5180 (Az)
Raie bleu verdâtre	5033
Bande bleuâtre	5000 à 5008 (Az)
	4812 (Az)
	4706 à 4715 (O)
Raies violettes	4665 (Az)
	4656 (O)
	4643 (Az)

L'air humide, tel qu'il est obtenu à froid en mettant quelques gouttes d'eau dans le tube, ne donne pas les raies de l'hydrogène, mais les mêmes raies que l'air ordinaire.

§ 6. — Hydrogène. H = 1,008.

1° *Données numériques.*

Poids moléculaire : $H^2 = 2,016$.

Poids du litre : $0^g,08984$ à 0° et $0^m,760$.
Gaz $14\frac{1}{2}$ fois plus léger que l'air.
Analyse spectrale sous la pression $0^m,760$.

Raie rouge brillante plus large que dans le gaz raréfié	6562
Raie du mercure, visible au début, mais disparaissant ensuite	5460 (Hg)
Bande bleue fugace, diffuse	4861 environ

Les autres raies de l'hydrogène ne sont pas nettement perceptibles sous la pression $0^m,760$; mais à peine entrevues dans les conditions décrites.

Dans un espace raréfié : deux raies faibles, indigo et violet.

Point d'ébullition, — 252°,5 sous $0^m,760$;

Solubilité (coefficient), eau :

0°	0,0193	15°	0,0193	20°	0,0193

Solubilité (coefficient), alcool :

0°	0,0692	15°	0,0672	20°	0,0667

2° *Propriétés physiques et chimiques apparentes.*

Gaz incolore, inodore, insipide, non fumant, très peu soluble dans l'eau et l'alcool, sans action sur la teinture de tournesol.

Non absorbable par les acides étendus, ou par les alcalis.

Inflammable au contact de l'air : brûle avec une couleur violette, très pâle, et formation de gouttelettes d'eau *neutre*. L'inflammation doit avoir lieu dans une éprouvette à orifice fermé à la partie inférieure. En la renversant, il y a explosion.

L'hydrogène se diffuse très facilement à froid par endosmose, à travers les vases poreux, les membranes, le caoutchouc. Il se diffuse même à une température élevée à travers le platine, le fer, le verre à l'état de ramollissement, le quartz à l'état de ramollissement.

3° *Actions chimiques de la chaleur, de la lumière, de l'électricité.*

Nulles dans les conditions ordinaires.

4° *Actions chimiques proprement dites.*

L'hydrogène mêlé avec l'oxygène, suivant le rapport de 2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène, détone sous l'influence d'une étincelle électrique ou de la chaleur, et forme de l'eau, liquide neutre, laquelle se condense entièrement :



$$H^2 + O = H^2O.$$

Il ne subsiste aucun gaz, et le produit ne précipite pas l'eau de chaux.

L'hydrogène est absorbé à froid par le platine et par le palladium, en formant des hydrures dissociables par la chaleur.

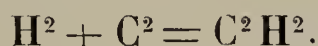
Sous l'influence d'une douce chaleur, il s'unit aux métaux alcalins.

Il se combine directement au chlore, avec explosion, sous l'influence de la chaleur, ou de la lumière.

Il se combine aussi, mais plus lentement, sous l'influence de la chaleur au rouge sombre, au brome, à l'iode, au cyanogène, au soufre, etc.; ainsi qu'aux carbures d'hydrogène non saturés, tels que l'éthylène, etc.

Il réduit au rouge un grand nombre de corps.

Dans l'arc électrique, il se combine au carbone, en formant de l'acétylène :



$$H^2 + C^2 = C^2H^2.$$

5° *Dosage.*

L'hydrogène se dose par combustion eudiométrique, en le faisant détoner avec l'oxygène. Il en prend la moitié de son volume. La contraction est égale à $1\frac{1}{2}$ fois le volume de l'hydrogène.

On peut le doser par pesées, en le faisant passer sur l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, et en recueillant l'eau formée, dans un tube contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

§ 6 *bis*. — Vapeur d'eau. $H^2O = 18$.

Poids du litre (réduit) : $0^g,809$.

Nous en dirons quelques mots, en raison de la présence de cette substance dans la plupart des mélanges gazeux.

Point d'ébullition : 100°, à $0^{m},760$.

Tensions de vapeur :

0° : $4^{mm},6$; 5°, $6^{mm},5$; 10°, $9^{mm},8$; 15°, $12^{mm},7$; 20°, $17^{mm},4$; 25°, $23^{mm},55$ (*voir* p. 205 à 207).

Sans action sur le tournesol. La vapeur d'eau n'est ni comburante, ni combustible; inodore, incolore, insipide.

La vapeur d'eau s'unit au gaz chlorhydrique et analogues, en donnant naissance à des fumées. Ces fumées sont surtout épaisses avec les fluorures de bore et de silicium.

Une série d'étincelles électriques décompose une petite quantité de la vapeur d'eau qu'elle traverse en oxygène et hydrogène.

L'eau est décomposée par le potassium et par le sodium, avec dégagement d'un volume d'hydrogène égal au sien.

Le fluor la décompose aussitôt en acide fluorhydrique et oxygène chargé d'ozone.

La vapeur d'eau est absorbée par l'acide sulfurique concentré, par l'acide phosphorique anhydre, par l'hydrate de potasse récemment fondu, par la chaux sodée, par la baryte anhydre, par le chlorure de calcium anhydre, etc.

Le chlore décompose l'eau lentement, surtout avec le concours de la lumière, en en dégageant l'oxygène.

La vapeur d'eau se combine avec le gaz hypoazotique, en formant les acides azotique et azoteux.

---

§ 7. — Fluor. F = 19.

Poids moléculaire : 38.

Poids du litre : 1g,71 ; à 0° et 0m,760.

Liquéfiable à — 187°, sous la pression 0m, 760.

Son analyse spectrale, sous la pression 0m, 760, n'a pas été exécutée.

Décompose l'eau et attaque le mercure.

Gaz jaune, légèrement verdâtre, à odeur suffocante.

Il n'attaque pas le verre, quand il est pur et sec. Mais il le dépolit, sous l'influence de la moindre trace d'humidité, avec formation de SiF^4.

Il enflamme l'hydrogène, même dans l'obscurité, et même à — 210° ; il enflamme le brome, l'iode, le soufre, le phosphore, l'arsenic, le silicium, le carbone amorphe, le bore amorphe, les métaux alcalins, le sulfure de carbone, les carbures d'hydrogène, etc.

Il attaque les métaux, la plupart à froid ; le platine vers 500°.

Il décompose les hydracides, les chlorures, bromures, iodures, en formant des fluorures.

Il décompose l'eau, en en dégageant l'oxygène ; en partie sous forme d'ozone.

---

§ 8. — Chlore. Cl = 35,45.

1° *Données numériques.*

Poids moléculaire : 70,9.

Poids du litre : 3g,221 à 0° et 0m,760.
Analyse spectrale sous la pression 0m,760.

Raie rouge	6088
	5936 (Az)
» verte	5683
	5457
	5442
	5427 !!
	5391
	5285
Large raie verte	5212 !!!
	5189
	5173
	5158
	5102 !!
	5078 !!
Bandes bleu verdâtre	5041 (Az?)
	5001
Larges raies bleues	4918
	4903
	4897
Larges raies indigo	4826 !!
	4813 !!
	4798 !!!
Violettes	4639 (Az?)

Point d'ébullition : — 33°, 6, à 0m,760.

1 volume d'eau dissout à 0° et 0m,760 : 1v,44 de chlore ; vers 8° : 3v,04. Au-dessus de 8°, la solubilité diminue.

Ces chiffres n'ont d'ailleurs qu'une valeur relative ; le chlore décomposant lentement l'eau, surtout sous l'influence de la lumière, avec formation d'acides oxygénés, et même d'oxygène libre.

2° Propriétés physiques et chimiques apparentes.

Couleur jaune verdâtre; odeur suffocante et très irritante.

Ce gaz est stable à la température ordinaire et jusqu'au rouge vif. Au delà, il se dissocie d'une façon progressive, en raison de l'élévation de température, en devenant monoatomique.

Non fumant à l'air.

Médiocrement soluble dans l'eau, qu'il décompose.

Il attaque également presque tous les dissolvants, à l'exception du perchlorure de carbone, CCl^4.

Les alcalis l'absorbent.

Il décolore le tournesol, l'indigo et la plupart des matières colorantes organiques.

Non combustible; éteint les corps en combustion.

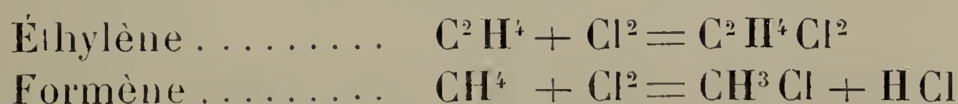
Le chlore joue le rôle d'un comburant, vis-à-vis des hydrocarbures gazeux. Son mélange avec eux s'enflamme au contact d'une flamme, ou d'une étincelle; il brûle avec formation d'acide chlorhydrique fumant à l'air, et dépôt de carbone.

3° Action de la chaleur, de la lumière, de l'électricité.

Le chlore sec n'est pas modifié par ces agents. Mais, pour peu qu'il renferme des traces d'humidité, la lumière y détermine la formation d'un peu d'acide hypochloreux, qui le rend plus actif; ce qui a fait supposer l'existence d'une modification isomérique.

4° Action chimique proprement dite.

Sous l'influence de la lumière, le chlore se combine à froid avec l'hydrogène. La combinaison a lieu avec explosion, si la lumière est vive; elle est plus ou moins rapide, si la lumière est atténuée. Il en est de même et plus vivement encore du chlore avec l'acétylène. Sous l'influence de la lumière, le chlore entre de même en combinaison avec l'oxyde de carbone, le gaz sulfureux, et surtout avec les composés organiques. Il donne ainsi lieu à des phénomènes d'addition et de substitution, ces derniers accompagnés de formation de gaz chlorhydrique :



Éthylène . . . . $C^2H^4 + Cl^2 = C^2H^4Cl^2$

Formène . . . . $CH^4 + Cl^2 = CH^3Cl + HCl$

Le chlore gazeux enflamme le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le gaz ammoniac.

Il n'exerce aucune action directe sur l'oxygène, ni sur l'azote.

Il attaque immédiatement le mercure.

Il attaque, soit à froid, soit à chaud, presque tous les métaux et métalloïdes, en formant des combinaisons.

Il détruit tous les gaz hydrogénés, à l'exception des gaz fluorhydrique et chlorhydrique.

A chaud, il déplace l'oxygène de la plupart des oxydes métalliques.

Il déplace à froid l'iode et le brome de leurs combinaisons.

En présence de l'eau, il suroxyde la plupart des corps oxydables, en prenant l'hydrogène pour son propre compte



$$Cl^2 + H^2O + M = 2HCl + MO.$$

Ses réactions caractéristiques sont : la décoloration de l'indigo, qui est extrêmement sensible;

La mise à nu de l'iode dans l'iodure de potassium;

La formation de l'acide chlorhydrique aux dépens des corps hydrogénés,

Et, par suite, la décomposition de l'azotate d'argent dissous, avec production de chlorure d'argent, blanc, amorphe, insoluble dans les acides étendus, même bouillant, mais soluble dans l'ammoniaque.

5° *Dosage.*

On peut doser le chlore libre contenu dans un mélange gazeux par différence, en agitant avec du mercure. Il faut prolonger quelque temps l'agitation, le chlorure mercureux formé protégeant le surplus du métal.

Le dosage se fait d'ordinaire par voie humide, en dirigeant le mélange qui contient le chlore à travers une solution étendue d'iodure de potassium, et mesurant l'iode mis en liberté à l'aide d'une liqueur titrée. On a également employé une solution d'indigo pour titrer le chlore.

On peut encore, et avec plus de rigueur, faire passer le chlore dans une solution réductrice, telle qu'une solution d'acide sulfureux non titré, ou bien une solution d'ammoniaque. On précipite ensuite le chlore dans la liqueur rendue acide, sous forme de chlorure d'argent, que l'on pèse.

Le dosage séparé du chlore libre en présence des autres gaz chlorés, tels que l'acide hypochloreux, l'acide chloreux, l'acide hypochlorique, offre de grandes difficultés.

§ 8 *bis*. — Brome. Br = 80.

Poids moléculaire : $Br^2 = 160$.

Poids du litre gazeux : $7^g,18$ (supposé réduit par le calcul à 0° et à $0^m,760$).

Point d'ébullition : + 58°,4, sous la pression $0^m,760$.

On signale ici le brome en raison de la tension considérable de sa vapeur, qui lui permet de subsister dans plusieurs mélanges gazeux.

Analyse spectrale sous la pression $0^m,760$.

[Examen de la vapeur de brome, en présence de l'air, dans un tube analogue à ceux qui servent à produire l'étincelle en l'absence du mercure (*fig*. 52, p. 116).]

Raie rouge	6562 (H)
Bande rouge gauche	6178 (O?)
Double raie jaune, milieu	5936 (Az)
4 raies jaune verdâtre	5788
	5708
Larges raies doubles	5682 (Az)
	5668 (Az)
Série de bandes avec raie large	5535 (Az)
» raies vertes	5498 (Az)
Bandes vert bleuâtre	fugace
2 raies fines	5365 (Pt)
	5302 (Pt)
Bande bleu verdâtre, milieu	5178
Raie vert clair	5045 (Az)
Bande vert clair	5000 à 5013 (Az)
Série de raies bleues plus ou moins nettes,	4800 (Az)
2 petites bandes	4713
Séries de raies violettes	4652 (Az)
	4643 (Az)

On voit que les raies sont surtout celles de l'air.

La vapeur de brome est rouge, douée d'une odeur forte et très irritante. Elle attaque le mercure et la plupart des métaux. Elle est absorbée par les alcalis et décolore l'indigo.

Ses réactions sont analogues à celles du chlore, mais moins prononcées.

Les bromures sont décomposés par le chlore, avec mise en liberté

de brome, que l'on peut séparer en agitant les solutions aqueuses avec de l'éther; réaction qui distingue le brome du gaz hypoazotique.

Au contraire, le brome ne produit pas la coloration rose du sulfate ferreux en présence de SO^4H^2.

§ 8 *ter*. — IODE. I = 127.

Poids moléculaire : 254.

Poids du litre (réduit par le calcul) : $11^g,42$.

Sa tension de vapeur, très faible d'ailleurs, est cependant suffisante pour en rendre la couleur visible à la température ordinaire. Pour pouvoir prendre les mesures qui suivent, cet élément a été volatilisé dans l'air, au sein d'un tube.

Analyse spectrale, sous la pression $0^m,760$.

Raie rouge	6562 (H)
2 doubles raies rougeâtres, milieu	5936 (Az)
Raies jaunes	5765 (I)
	5743
	5708 (Az)
	5680 (Az)
	5668 (Az)
4 raies vertes	5549
	5533 (Az)
	5498 (Az)
	5481 (Az)
1re double raie verte	5460 (I)
	5451 (I)
2e » »	5333 (I)
	5321 (I)
Raie verte fugace	5302 (Pt)
Bande bleu verdâtre, milieu	5178 (Az)
Raie vert clair	5045 (Az)
Bande verdâtre	5000 à 5013 (Az)
Raie bleue	4800 (Az)
Raies violettes	4652 (Az)
	4643 (Az)
Petite bande violette, milieu	4460

§ 9. — Protoxyde d'azote (oxyde azoteux). $Az^2O = 44$.

1° *Données numériques.* — Poids du litre : 1,979 à 0° et $0^m,760$.
Point d'ébullition : — 87°,9 à $0^m,760$.
Solubilité (coeff.) eau :

0°....	1,305	15°....	0,778	20°....	0,670

Solubilité (coeff.) alcool :

0°....	4,178	15°....	3,268	20°....	3,025

Analyse spectrale, sous la pression $0^m,760$.

Le protoxyde d'azote ne fournit rien de particulier, c'est-à-dire de distinctif par rapport aux autres oxydes de l'azote. Tous ces oxydes donnent surtout le spectre de l'azote, quelques raies de l'oxygène, et des raies spéciales, qui paraissent propres à la vapeur nitreuse. Ces raies spéciales apparaissent d'ailleurs au bout de quelque temps dans l'air seul, traversé par une série d'étincelles.

2° *Propriétés physiques et chimiques apparentes.* — Gaz incolore, inodore, saveur douceâtre;

Anesthésique; n'entretient pas la respiration;

Stable à la température ordinaire;

Soluble modérément dans l'eau;

Neutre au tournesol;

Non absorbable par les acides ou par les alcalis concentrés;

Non combustible, mais comburant; ce gaz entretient vivement la combustion du charbon.

Sa combustion fournit de l'azote, dont le volume est égal à celui du protoxyde d'azote.

3° *Action de la chaleur.* — La chaleur rouge le décompose en azote et oxygène, avec accroissement de volume de moitié :



$$Az^2O = Az^2 + O.$$

4° *Action de la lumière.* — Nulle.

5° *Action de l'électricité.* — L'étincelle électrique le décompose en produisant de l'azote et de l'oxygène, qu'elle recombine partiellement, avec formation caractéristique de gaz hypoazotique rouge.

6° *Actions chimiques proprement dites.* — Le protoxyde d'azote ne se combine pas à l'oxygène, même au rouge sombre. Il n'oxyde à froid ni le phosphore, ni le bioxyde d'azote, ni le pyrogallol, ni aucun corps.

Au contraire, les métaux, l'hydrogène, le phosphore et, en général, les corps combustibles le décomposent au rouge en s'oxydant, avec production d'azote.

Le soufre allumé s'y éteint; à moins qu'il ne soit porté préalablement à une température voisine de 400°, auquel cas le soufre brûle avec vivacité, en produisant de l'acide sulfureux.

Mélangé d'hydrogène et dirigé sur de la mousse de platine légèrement chauffée, le protoxyde d'azote produit de l'ammoniaque.

7° *Dosage.* — Le protoxyde, mêlé avec son volume d'hydrogène, détone dans l'eudiomètre, en produisant de l'eau liquide et son propre volume d'azote.



$$Az^2O + H^2 = H^2O + Az^2.$$

On observe une réaction analogue, en chauffant le protoxyde d'azote dans une cloche courbe avec du sulfure de baryum : ce corps prend l'oxygène et laisse l'azote.

On se sert quelquefois d'alcool absolu pour séparer le protoxyde d'azote de l'azote libre. Mais la séparation n'est pas complète.

§ 10. — Bioxyde d'azote (oxyde azotique). AzO = 30.

1° *Données numériques.* — Poids du litre : 1,344 à 0° et $0^{m},760$.

Analyse spectrale sous la pression $0^{m},760$.

Commencement de décomposition avec vapeur nitreuse, dès les premières étincelles.

Raies rouges	6603 (Az)
	6562 (H?)
	6465 !! (Az)
Bande rouge	6143 à 6173
2 raies jaune rougeâtre, milieu	5935 (Az)
7 raies jaunes	5840 (Pt)
	5804 (Az)
	5763 (Hg)
	5748
	5707 !!!
Double raie large — milieu	5668
Nombreuses raies vert clair	5588
2 doubles raies, milieu	5545 fine
	5528 large
Autres raies	5495 large (Az)
	5478 (Pt)
Double	5459 (Hg)
	5453
	5301 (Pt)
Raies vert clair	5222 (Pt)
	5206
Bande verte	5163 à 5178 (Az)
Bleu verdâtre	5058 (Pt)
	5040 !! (Az)
	5023 (Az)
Bande bleu verdâtre	4996 à 5008 (Az)
Raies bleues	4943 large
	4923 (Az)
	4905
Indigo large	4808 !! (Az)
	4792 !! (Az)

Raies violettes très nombreuses :

Double	4710 (O)
Milieu	4685 !!
	4671 !!
Double	{ 4660 !!! 4655
	4642 !!! (Az)
	4632 (Az)
Petites bandes	4463
Petites bandes	4423

Point d'ébullition : — 153°,6.
Solubilité (coeff.) eau, purgée d'oxygène :

0°.... 0,074 15°.... 0,0515 20°.... 0,0471

Solubilité (coeff.) alcool :

0°.... 0,316 15°.... 0,275 20°.... 0,266

2° *Propriétés physiques et chimiques apparentes.* — Gaz incolore; odeur, saveur inconnues à cause de l'action de l'air. Presque insoluble dans l'eau.

Stable à la température ordinaire.

Non absorbable immédiatement par les alcalis, ni par les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus.

N'attaque pas le mercure.

Sans action sur le tournesol à l'abri de l'air; mais il le rougit avec le contact de l'air.

Non combustible.

S'unit immédiatement à l'oxygène à froid, en formant de la vapeur nitreuse (rouge); c'est-à-dire d'abord de l'acide azoteux, puis du gaz hypoazotique par deux actions successives, que l'on peut distinguer, en opérant en présence des alcalis dissous.

3° *Action de la chaleur.* — La température du rouge sombre décompose le bioxyde d'azote en azote, protoxyde d'azote et oxygène; ce dernier formant avec une partie du gaz primitif le gaz hypoazotique.

4° *Lumière.* — La lumière ordinaire est sans action.

5° *Électricité.* — L'étincelle électrique agit d'abord comme la chaleur. Finalement elle fournit uniquement de l'azote et du gaz hypo-

azotique :



$$2\,AzO = AzO^2 + Az.$$

6° *Actions chimiques proprement dites.* — L'oxygène, en présence de l'eau en grand excès, fournit d'abord de l'acide azoteux, et ultérieurement de l'acide azotique.

Le bioxyde d'azote se dissout dans l'acide azotique concentré, et il forme de l'acide azoteux et du gaz hypoazotique.

L'acide sulfurique pur ne le dissout pas.

Le carbone, le soufre, le phosphore, même légèrement enflammés, s'éteignent dans le bioxyde d'azote.

Au contraire, s'ils ont été fortement chauffés ou enflammés vivement à l'air, ils continuent à brûler dans le bioxyde d'azote, avec beaucoup d'éclat. De même le potassium et le magnésium, chauffés à l'avance.

Le mélange de bioxyde d'azote et d'hydrogène, ou d'oxyde de carbone, sous la pression ordinaire, ne détone pas par l'action de l'étincelle électrique.

Le premier mélange chauffé au rouge fournit de l'eau et de l'azote.

Chauffé en présence de la mousse de platine, le bioxyde d'azote fournit de l'ammoniaque.

Le bioxyde d'azote mélangé avec l'éthylène, l'acétylène, le cyanogène, l'hydrogène sulfuré, la vapeur de sulfure de carbone, détone sous l'influence de l'étincelle électrique, avec une violente explosion.

Le permanganate de potasse l'absorbe, en le changeant en azotate.

Le pyrogallate de potasse l'absorbe peu à peu, avec formation de protoxyde d'azote.

Le bioxyde d'azote est absorbé par le sulfate ferreux dissous, en donnant une liqueur brune, qui le régénère sous l'influence de la chaleur (l'air étant exclu).

La moindre trace de ce gaz fournit une coloration rose très sensible, en agissant sur le sulfate ferreux imbibé d'acide sulfurique concentré.

7° *Dosage.* — On l'effectue en volume en l'absorbant par le sulfate ferreux dissous.

---

§ 11. — Gaz hypoazotique (peroxyde azotique).

$AzO^2 = 49$, au-dessus de 250°.

A la température ordinaire et au-dessous, c'est un mélange en proportions variables de Az^2O^4 et AzO^2.

La vapeur nitreuse proprement dite est un mélange des gaz hypoazotique et azoteux, Az^2O^4 et Az^2O^3.

Point d'ébullition du gaz hypoazotique : $+22°,5$ sous la pression $0^m,760$.

Analyse spectrale sous la pression $0^m,760$.

Double raie rouge, milieu jaune.....	5934 (Az)
Verte..............................	5708
Double raie large.................	5683 (Az) 5688 (Az)
Bande verte, milieu...............	5178 (Az)
Bande bleuâtre.....................	4997 à 5008 (Az)

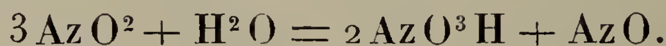
Vapeur colorée en rouge, suffocante, non combustible. Rougit le tournesol et détruit les matières colorantes. Teint la peau en jaune. Attaque le mercure.

En présence de l'eau, ce gaz se dédouble, suivant les proportions et la température relatives, soit en acide azotique et azoteux



$$2AzO^2 + H^2O = AzO^3H + AzO^2H,$$

soit en acide azotique et bioxyde d'azote



$$3AzO^2 + H^2O = 2AzO^3H + AzO.$$

Ces deux réactions peuvent avoir lieu simultanément.

Les solutions alcalines produisent surtout la première réaction.

La chaleur rouge ne décompose pas le gaz hypoazotique.

L'étincelle le décompose partiellement en azote et oxygène, décomposition limitée par les réactions inverses.

L'hydrogène, le soufre, le carbone, le phosphore ne s'y enflamment qu'à une température très élevée.

Le gaz hypoazotique attaque à froid le cuivre, l'argent, le mercure; en formant des oxydes métalliques et des sels, dérivés des acides azoteux et azotique, suivant les conditions.

Les hydrogènes sulfuré, phosphoré, les carbures d'hydrogène non

saturés et la plupart des composés organiques, etc., sont attaqués aussitôt, avec formation de produits nitrés et oxydés (nitrobenzine entre autres).

Il se combine au gaz sulfureux (sulfate de nitrosyle).

Dosage. — Par l'action des alcalis étendus (suivie de l'analyse quantitative). On détermine l'oxygène absorbable et l'on titre l'acide azotique final.

§ 11 *bis.*

(I). CHLORURE DE NITROSYLE : $AzOCl = 65,5$.

Point d'ébullition : $-5°$.

Gaz orangé.

L'eau et les alcalis le décomposent en acides azoteux (ou azotites) et chlorhydrique (ou chlorures).

Il n'agit ni sur l'or ni sur le platine.

(II). BICHLORURE DE NITROSYLE : $AzOCl^2 = 100,9$.

Point d'ébullition : $-7°$.

Gaz rougeâtre.

L'eau et les alcalis le décomposent en acides azoteux, azotique, chlorhydrique, ou leurs sels.

(III). CHLORURE DE NITROSYLE : $AzO_{}Cl = 81,5$.

Point d'ébullition : $+5°$.

L'eau le décompose en acides azotique et chlorhydrique.

(IV). BROMURE DE NITROSYLE : $AzOBr = 110$.

Point d'ébullition : $-2°$.

Décomposable par l'eau en acides azotique et bromhydrique; par la chaleur en $AzO + AzOBr^2$.

Tous ces gaz attaquent les métaux.

L'analyse de ces différents gaz se fait par les méthodes de la Chimie minérale, en titrant la dose d'oxygène absorbable, l'acide azotique et l'acide chlorhydrique (ou bromhydrique).

§ 12. — Gaz ammoniac. $AzH^3 = 17$.

1° *Données numériques.* — Poids du litre : $0^g,763$. 0° sous $0^m,760$.

Analyse spectrale sous la pression de $0^m,760$.

Large raie rouge	6562	(H)
Double raie rouge milieu.. ...	5934	(Az)
Raies vertes	5708	
	5678	(Az)
	5668	(Az)
	5460	(Hg)
Bande bleue de H vers........	4871	(H)
Raie bleue large....	4663	(Az)

Raies de l'azote et de l'hydrogène.
Point d'ébullition : — 35°,5.
Solubilité (coeff.). Eau :

0°.. 1049,6   4°.. 942   10°.. 813   15°.. 727   20°.. 654

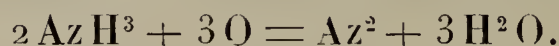
2° *Réactions apparentes.* — Gaz incolore, doué d'une odeur vive et piquante, d'une saveur caustique, non fumant.

Très soluble dans l'eau, l'alcool, etc.

Bleuit le tournesol.

Absorbable par les acides et par les solutions aqueuses étendues.

Combustible avec une flamme jaunâtre et formation d'eau et d'azote :



$$2 AzH^3 + 3 O = Az^2 + 3 H^2O.$$

1^{vol} de gaz ammoniac exige $1^{vol},5$ d'oxygène et produit $0^{vol},5$ d'azote.

3° La *chaleur* commence à le décomposer un peu au-dessus du rouge sombre; en totalité, vers 1500°. La réaction n'est pas réversible.

4° La *lumière* est sans action.

5° L'*étincelle électrique* décompose le gaz ammoniac d'une façon sensiblement totale, en doublant son volume :



$$AzH^3 = Az + H^3,$$

c'est-à-dire en produisant $0^{vol},5$ d'azote et $1^{vol},5$ d'hydrogène.

L'*effluve électrique* le décompose partiellement, avec phénomènes d'équilibre.

6° *Réactions chimiques.* — Le gaz ammoniac, chauffé doucement avec les métaux alcalins, forme des amidures, avec dégagement d'hydrogène.

Les autres métaux le décomposent au rouge en azote et hydrogène, en formant d'abord des azotures.

Mêlé d'oxygène, le gaz ammoniac détone, avec formation d'eau et d'azote.

L'ozone l'oxyde, avec production de fumées blanches d'azotite.

Il s'unit immédiatement avec le gaz chlorhydrique, à volumes égaux, en formant des vapeurs blanches : caractère extrêmement sensible.

Le gaz ammoniac s'enflamme dans le chlore gazeux.

La vapeur du brome l'oxyde aussitôt.

Si l'action du chlore est lente et l'on opère avec excès de chlore, en présence de l'air, on peut obtenir du chlorure d'azote, liquide très explosif,

Le gaz ammoniac, dirigé sur le carbone dans un tube rouge, forme du cyanhydrate d'ammoniaque; en présence des alcalis, il forme des cyanures.

Les solutions aqueuses concentrées d'ammoniaque dégagent leur gaz, lorsqu'on y dissout de la potasse à saturation.

Le gaz ammoniac en excès, dissous dans l'eau contenant du sulfate de cuivre, produit une belle coloration bleue caractéristique (bleu céleste).

Il précipite d'abord l'azotate d'argent en noir; puis il redissout le précipité, si l'ammoniaque est en excès. Le précipité est explosif.

Avec le réactif de Nessler, on accuse les moindres traces d'ammoniaque par la formation d'un précipité jaune, ou d'une coloration jaune.

7° *Dosages.* — Détonation avec l'oxygène.

Absorption par une liqueur acide, suivie au besoin d'un titrage alcalimétrique.

§ 13. — Oxydes gazeux du chlore.

(I). Gaz hypochloreux. — $Cl^2O = 87$.

Poids du litre : 3,91 (calculé).

Point d'ébullition : + 5° 1.

Gaz jaune, explosif par l'action de la chaleur ou de l'étincelle électrique :



$$Cl^2O = Cl^2 + O.$$

La formation simultanée de ses deux éléments, à volumes égaux, le caractérise.

Il est décomposable par les rayons solaires, mais plus lentement.

Ce gaz fait explosion en présence de l'hydrogène, de l'arsenic, du phosphore, du potassium, sous l'influence des rayons solaires.

Oxydant énergique, il attaque les métaux, le mercure, l'argent, avec formation de chlorures et d'oxychlorures.

Il dissout et blanchit les matières organiques colorées.

L'eau dissout 200^{vol} de gaz hypochloreux. Cette solution concentrée se décompose à la lumière en acide chlorhydrique et oxygène. La solution étendue se décompose en acide chlorhydrique et oxacides du chlore.

Mêlé avec l'acide chlorhydrique, il produit de l'eau et du chlore, généralement mélangé avec les oxacides supérieurs du chlore.

Dosage. — L'analyse constate que l'acide hypochloreux décolore une proportion de matière colorante double de celle qui répondrait au chlore qu'il renferme.

(II). Gaz chloreux : $Cl^2O^3 = 119$.

Poids du litre : 5,34 (théorique).

On désigne sous ce nom un gaz jaune, moins oxygéné que le gaz hypochlorique. Il est obtenu par la réduction partielle du chlorate de potasse, en présence d'un acide soluble dans l'eau. Il est extrêmement explosif.

Il est facilement liquéfiable dans un mélange réfrigérant. Mais sa composition n'est pas bien établie, quoiqu'il existe des chlorites.

(III). Gaz hypochlorique ou peroxyde de chlore : $ClO^2 = 67,5$.

Poids du litre : 3,034.

Point d'ébullition : + 9°.

Gaz jaune verdâtre. Détone spontanément à 65°.

Les corps oxydables le décomposent avec explosion.

Très soluble dans l'eau.

Les alcalis le dédoublent en acides chloreux et chlorique.

§ 14. — Gaz chlorhydrique. $HCl = 36,5$.

1° *Données numériques.* — Poids du litre : 1,641. 0° à $0^m,760$.

Analyse spectrale sous la pression $0^m,760$.

Raie large rouge............................	6562 (H)
Raie jaune rougeâtre........................	6088
Nombreuses raies vertes les plus brillantes ...	5457 (Cl)
	5441
	5418
	5385
Large raie verte, milieu à..................	5211
Raies vert bleuâtre, très larges, milieu.......	5100
	5076
Deux doubles raies bleues larges	4925 à 4916
	4905 à 4896
Nombreuses raies violettes les plus brillantes..	4826
	4813
	4798

Presque toutes ces raies appartiennent au chlore.

Point d'ébullition : — 85° à $0^m,760$.

L'eau dissout 500 fois son volume à 0°. Cette dissolution portée à l'ébullition ne dégage de gaz, que si elle est très concentrée et fumante. Finalement, il passe à la distillation vers 110° un hydrate $HCl + 8H^2O$.

2° *Propriétés physiques et chimiques apparentes.* — Gaz incolore; odeur piquante; saveur très acide.

Fume à l'air.

Ni comburant ni combustible; éteint les corps en combustion.

Réaction acide. Absorbé par l'eau et par les alcalis. Fume au contact du gaz ammoniac.

La *chaleur* rouge modérée est sans action. De même la lumière.

L'*étincelle électrique* le décompose partiellement en ses éléments; si l'on opère sur le mercure, le chlore est absorbé.

3° *Actions chimiques.* — L'oxygène décompose partiellement le gaz chlorhydrique à la température rouge, avec équilibres : circonstance essentielle dans la combustion des composés organiques chlorés, parce

qu'elle s'oppose à la transformation intégrale du chlore en acide chlorhydrique aux dépens de l'hydrogène de ces composés.

L'oxygène de l'air n'agit pas à froid sur les dissolutions aqueuses étendues ou concentrées d'acide chlorhydrique absolument pur.

Mais, pour peu qu'elles renferment quelque trace de certains sels suroxydables, tels que les sels manganeux ou même les sels ferreux, il se dégage des traces de chlore libre; par suite de la suroxydation des métaux aux dépens de l'oxygène de l'air. Des phénomènes analogues, avec équilibre, se produisent au rouge en présence des oxydes métalliques, tels que l'oxyde de cuivre.

La plupart des métaux décomposent à froid le gaz chlorhydrique à froid, avec dégagement d'hydrogène, dont le volume est la moitié de celui du gaz chlorhydrique.

Le mercure et l'argent réagissent seulement au rouge sombre.

Les oxydes métalliques décomposent le gaz chlorhydrique, à froid ou à chaud, avec formation d'eau et de chlorure.

Le gaz chlorhydrique précipite l'azotate d'argent étendu, en formant du chlorure d'argent, $AgCl$, blanc cailleboté, colorable en violet par la lumière, insoluble dans les acides, soluble dans l'ammoniaque, et dans les hyposulfites, dans les cyanures alcalins.

Le chlorure d'argent, mis en présence du zinc métallique et d'un acide étendu et distillé avec de l'eau, régénère une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Il régénère le gaz lui-même, lorsqu'on le chauffe dans un courant d'hydrogène.

L'acide chlorhydrique précipite la dissolution d'acétate de plomb, en formant un précipité cristallin, soluble dans une grande quantité d'eau.

Il est absorbé à froid par les sels hydratés : sulfate de soude, borax, sulfate de magnésie cristallisés.

4° *Dosage.* — Sous forme gazeuse, par les alcalis concentrés, en présence de l'acide carbonique seul, par le sulfate de soude, avec addition d'une seule goutte d'eau.

En liqueur titrée, par l'alcalimétrie, ou par l'azotate d'argent.

En poids, sous forme de chlorure d'argent.

§ 15. — Gaz bromhydrique $HBr = 81$.

1° *Données numériques.* — Poids du litre : 3g,64 à 0° et 0m,760.

Analyse spectrale sous la pression 0m,760.

Raie rouge faible	6562
Raie verte	5832
	5640
	5591
Bandes brillantes sur le bord droit	5488
	5421
	5333
	5305
Larges raies	5240
	5182
	5165
	5057
Petites bandes violacées	4823
	4809
Bandes larges, milieu	4778
	4691
	4687

Presque toutes ces raies sont propres au brome.

Point d'ébullition : — 64°,9, sous la pression 0m,760.

1vol d'eau dissout 600vol de gaz bromhydrique à la température ordinaire. La solution saturée perd la majeure partie du gaz lorsqu'on la chauffe, et elle fournit un hydrate $HBr + 5H^2O$, qui distille à 126°.

2° *Propriétés apparentes.* — Gaz incolore ; odeur extrêmement irritante pour les yeux. Fumant à l'air. Ni comburant, ni combustible. Réaction acide. Absorbable par l'eau et par les alcalis.

3° *Chaleur.* — La chaleur rouge lui fait éprouver une dissociation partielle.

4° *Électricité.* — Une série d'étincelles électriques (*fig.* 52, p. 116) le décompose partiellement, avec production de vapeurs rouges; lesquelles ne colorent pas en rose le sulfate ferreux imbibé d'acide sulfurique concentré. Par contre, elles sont solubles dans l'éther et décolorables en agitant cet éther avec une solution alcaline, ou avec de l'acide sulfureux dissous.

5° *Actions chimiques.* — Mêlé d'oxygène en excès et chauffé au rouge, ce gaz forme de l'eau et du brome.

L'oxygène commence déjà à décomposer à froid les dissolutions concentrées d'acide bromhydrique, surtout à la lumière.

La plupart des métaux sont attaqués à froid, même le mercure et l'argent, par l'acide bromhydrique concentré, avec formation d'hydrogène et d'un bromure.

Le chlore gazeux décompose le gaz bromhydrique, avec formation d'acide chlorhydrique et de brome libre. Cette réaction a lieu même avec les dissolutions (sans excès de chlore), et la liqueur, agitée ensuite avec de l'éther, cède le brome à ce dissolvant, qui se sépare de l'eau en couche rougeâtre, à la partie supérieure des tubes. Un excès de chlore se combine au brome et le redissout.

L'acide bromhydrique gazeux ou concentré décompose les chlorures en sens inverse, avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Au contact du mercure, le gaz bromhydrique se décompose lentement, avec dégagement d'hydrogène.

Ce gaz attaque très lentement le verre, en formant avec les alcalis de ce dernier du bromure de sodium et de l'eau : ce qui produit une solution très concentrée de l'hydracide. Cet effet est visible dans les flacons où l'on conserve pendant des mois le gaz bromhydrique sec.

Il se combine à volume égal avec le gaz ammoniac et avec l'hydrogène phosphoré.

L'acide bromhydrique précipite l'azotate d'argent, en formant du bromure d'argent blanc jaunâtre, soluble dans un excès notable d'ammoniaque, ou dans le cyanure de potassium.

Il précipite l'acétate de plomb, en formant du bromure de plomb : soluble dans un très grand excès d'eau, mais plus difficilement que le chlorure.

Il forme avec l'azotate de palladium un précipité rouge brun.

6° *Dosage.* — Sous forme gazeuse par les alcalis. En liqueur titrée, par l'alcalimétrie et le sel d'argent. En poids, sous forme de bromure d'argent.

§ 16. — GAZ IODHYDRIQUE $HI = 128$.

1° *Données numériques.* — Poids du litre : 5g,75 à 0° et 0m,760.

Analyse spectrale sous la pression 0m,760.

Dépôt d'iode dès le début; ce dépôt gêne de plus en plus l'observation.

Raie rouge	6562
	5774
	5712
Raie double, milieu	5683
	5626
	5500
	5468
	5438
	5407
	5373
Raie double, milieu	5343
	5246
	5200
	5193
	5159

Presque toutes ces raies sont celles de l'iode.

Point d'ébullition : — 34°,1 sous la pression 0m,760.

1vol d'eau dissout 425 volumes de gaz iodhydrique, à 10°. Cette solution chauffée perd une partie de son hydracide. Il distille vers 128° un hydrate $HI + 5H^2O$.

2° *Propriétés apparentes.* — Gaz incolore, à odeur irritante; fumant à l'air; ni comburant ni combustible; colore la peau, attaque le mercure.

3° *Chaleur.* — La chaleur le dissocie en éléments au-dessous du rouge sombre; cela en proportion d'autant plus forte que la température est plus haute. Le gaz iodhydrique fournit ainsi la moitié de son volume d'hydrogène.

4° *La lumière* le décompose en ses éléments, ou plus exactement en hydrogène et polyiodure liquide.

5° *Électricité.* — L'étincelle (*fig.* 52, p. 116) le résout en ses éléments, avec formation de vapeurs violettes.

6° *Actions chimiques.* — 4 volumes de gaz iodhydrique, mêlés avec 1 volume d'oxygène sec, peuvent détoner sous l'influence de l'étincelle :



$$2HI + O = H^2O + I.$$

Mais la réaction explosive n'a pas toujours lieu, si elle est progressive, à cause de la production d'un hydrate fumant qui en empêche la propagation.

Le même mélange brûle au contact d'une flamme.

L'oxygène libre et l'air décomposent à froid le gaz iodhydrique pur, ainsi que ses dissolutions, sous l'influence de la lumière; l'iode mis ainsi en liberté colore en bleu le papier amidonné.

Le chlore et le brome précipitent l'iode du gaz iodhydrique et de ses dissolutions; un excès de ces corps se combine à l'iode et l'oxyde en présence de l'eau.

La plupart des métaux décomposent le gaz iodhydrique et ses dissolutions, avec formation d'iodures. Le mercure le détruit immédiatement, avec dégagement d'hydrogène et formation d'iodure mercureux.

L'acide sulfurique concentré décompose le gaz iodhydrique, avec formation de gaz sulfureux. Au contraire, la solution étendue de gaz sulfureux redissout l'iode, avec formation d'acide iodhydrique dissous et d'acide sulfurique étendu.

Ce gaz se combine, à volumes égaux, avec le gaz ammoniac et avec l'hydrogène phosphoré.

Le gaz iodhydrique et ses solutions déplacent l'acide chlorhydrique dans les chlorures, et l'acide bromhydrique dans les bromures.

Le gaz iodhydrique est un hydrogénant puissant, surtout au voisinage de 300°.

L'acide iodhydrique précipite l'azotate d'argent, en formant un iodure jaune, presque insoluble dans l'ammoniaque, mais facilement soluble dans les cyanures alcalins.

Il précipite l'iodure mercurique rouge dans les sels mercuriques; il forme de l'iodure plombique jaune cristallisé, dans les sels plombiques; de l'iodure cuivreux mêlé d'iode dans les sels cuivriques; de l'iodure de palladium brun rouge foncé, dans l'azotate de ce métal.

7° *Dosage.* — Comme l'acide bromhydrique, par les alcalis, ou par les sels d'argent. Dans les deux cas, on utilise l'insolubilité de l'iodure d'argent dans l'ammoniaque.

---

§ 17. — Gaz fluorhydrique. HF = 20.

Poids du litre à 0° et $0^{m},760$: $0^{g},899$ (calculé).

Point d'ébullition : + 19°,4.

Ni comburant ni combustible, fumant à l'air. Acide puissant; absorbable par l'eau et par les alcalis.

Il est décomposé à la température ordinaire, avec dégagement d'hydrogène, par la plupart des métaux : à l'exception du mercure, de l'or, de l'argent et du platine.

Il n'est décomposé ni par la chaleur, ni par la lumière, ni par l'étincelle électrique, ni par les agents oxydants.

Il est caractérisé par sa propriété d'attaquer le silice et le verre à froid, en formant de l'eau et du fluorure de silicium



$$SiO^2 + 4HF = SiF^4 + 2H^2O.$$

Cette propriété permet d'en reconnaître les moindres traces, en exposant aux vapeurs renfermant du gaz fluorhydrique une plaque de verre recouverte d'une mince couche de cire ou de vernis, sur laquelle on a tracé des caractères avec une aiguille.

Après réaction, on fait fondre ou l'on dissout le vernis et on lave la plaque à l'eau, puis à l'alcool, ou à l'éther; et l'on voit apparaître les caractères.

L'acide fluorhydrique ne précipite pas les sels d'argent. Après neutralisation par la potasse, il précipite le chlorure de calcium, en formant du fluorure de calcium blanc et insoluble dans les acides étendus.

§ 18. — Acide sulfureux. $SO^2 = 64$.

1° *Données numériques.* — Poids du litre à 0° et $0^m,760$: $2^g,927$.

Analyse spectrale sous la pression $0^m,760$.

Raie jaune double, milieu	5668
	5646
	5605
	5566
	5508
	5475
Raies larges	5448 !!!
	5431 !!!
Raies verdâtres	5343 !!
	5318 !!
	5207
	5198
	5138
	5100
Raies vert bleuâtre larges	5031 !!!
	5008 !!!
	4988 !!!
Raies bleues	4925 !!!
	4816 !!
Petites bandes violettes peu nettes	4658
	4600
	4539
	4500
	4426 (O)

Presque toutes ces raies sont celles du soufre.
Point d'ébullition à $0^m,760$: — 10°.
Solubilité (coeff.) eau :

0°...	79,8	10°...	56,6	15°...	47,3	20°...	39,4

Solubilité (coeff.) alcool :

0°...	328,6	10°...	190,3	15°...	144,5	20°...	114,5

2° *Propriétés apparentes.* — Gaz incolore, doué d'une odeur spéciale, suffocante. Il est stable à la température ordinaire. Assez

soluble dans l'eau ; absorbable par les alcalis. Ni comburant, ni combustible.

3° *Chaleur.* — La température du rouge sombre ne décompose pas le gaz sulfureux. Mais une chaleur plus haute le dissocie en partie en soufre et anhydride sulfurique



$$3\,SO^2 = 2\,SO^3 + S.$$

Les dissolutions aqueuses de gaz sulfureux, chauffées en vase scellé vers 200° et au delà, se décomposent en soufre et acide sulfurique étendu.

Les dissolutions alcooliques s'altèrent rapidement, même à froid, avec formation de composés spéciaux.

4° *Lumière.* — L'action prolongée de la lumière, à la température ordinaire, altère les solutions aqueuses d'acide sulfureux, en formant des composés thioniques.

5° *Électricité.* — L'étincelle électrique décompose partiellement le gaz sulfureux en soufre et anhydride sulfurique, fumant à l'air.

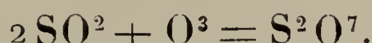
6° *Actions chimiques.* — L'oxygène sec, mélangé de gaz sulfureux et dirigé sur de la mousse de platine chauffée, est changé en anhydride sulfurique.

L'effluve électrique agit de même, s'il n'y a pas d'excès d'oxygène :



$$SO^2 + O = SO^3\,;$$

mais, avec un excès d'oxygène, l'effluve fournit de l'anhydride persulfurique



$$2\,SO^2 + O^3 = S^2O^7.$$

Les dissolutions aqueuses étendues d'acide sulfureux absorbent lentement à froid l'oxygène de l'air, en formant de l'acide sulfurique; aussi précipitent-elles au bout de peu de temps le chlorure de baryum, en formant un sulfate insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu. La même réaction a lieu immédiatement sous l'influence d'une bulle de chlore, d'une trace de brome, d'iode, d'acide azotique chaud.

Le bioxyde de plomb absorbe le gaz sulfureux, avec formation de sulfate de plomb.

Le bioxyde de manganèse l'absorbe en présence de l'eau, en formant de l'hyposulfate de manganèse.

L'acide sulfureux dissous réduit le chlorure d'or à l'ébullition, avec précipitation d'or métallique.

Il réduit les sels ferriques et décolore le permanganate de potasse.

Il décolore un certain nombre de matières colorantes organiques (roses ou rouges, etc.) ; il décolore le papier amidonné bleui par l'iode.

En raison de son oxydabilité, l'acide sulfureux joue un rôle réducteur dans beaucoup de circonstances.

Inversement, l'acide sulfureux est réduit immédiatement et changé en acide sulfhydrique, lorsqu'on l'introduit dans une liqueur contenant du zinc et un acide étendu. Cette réaction est accusable par la réaction du gaz dégagé sur l'acétate de plomb. Lorsqu'elle est constatée, en même temps que l'action inverse du chlore qui forme de l'acide sulfurique, ces deux propriétés sont extrêmement sensibles et leur réunion caractéristique.

7° *Dosage*. — Par les alcalis, comme tous les gaz acides. Plus spécialement par le bioxyde de plomb. Par voie humide, au moyen de l'iode dissous dans l'iodure de potassium, liqueur titrée.

---

§ 19. — Perfluorure de soufre. $SF^6 = 146$.

Poids du litre à 0° et 0m,760 : 6g,56.

Analyse spectrale sous la pression 0m,760.

Raies rouges	6416
	6351 (F)
	6233 (F)
Raies jaunes doubles	5665 (S)
	5646 (S)
	5604 (S)
	5564
	5508 !! (S)
	5476 !!!
	5451 !!! (S)
	5433 !!! (S)
Jaune verdâtre	5344 !! (S)
	5320 !! (S)
	5210 (S)
Bleu verdâtre	5201 (S)
	5100
Large	5033 (S)
»	5010
»	4991
Bleues	4921 (S)
	4863
	4820
Bandes vertes	4723
	4656
	4537
	4482

Les raies du soufre dominent.

Gaz incolore, inodore, non fumant à l'air; très stable.

Peu soluble dans l'eau. Ni comburant ni combustible.

Résiste aux agents oxydants et oxydables à la température ordinaire. Inattaquable par une solution de potasse, ou par les agents oxydants ou réducteurs par voie humide. Les apparences ne le distinguent pas de l'azote.

Chaleur, lumière, étincelle électrique : sans action apparente.

Décomposable au rouge par Na et par Mg métalliques. Les produits

traités ensuite par l'eau donnent les réactions des fluorures et des sulfates.

Ce gaz, mêlé d'hydrogène, est décomposé rapidement par l'étincelle électrique avec formation de soufre et de gaz fluorhydrique que le verre absorbe. Si l'on opère sur le mercure, il se forme du sulfure de ce métal.

---

§ 20. — Oxyfluorure de soufre (*Fluorure de thionyle*). $SOF^2 = 76$.

Poids du litre à 0° et 0m,760 : 3g,4.
Point d'ébullition : — 32°.

Analyse spectrale sous la pression 0m,760.

Rouge fugace	6343 (F)
Jaune	5644 !! (S)
	5603 (S)
	5563
	5507 (S)
	5450 !!! (S)
	5433 !! (S)
Vert	5343 (S)
	5320 (S)
Bandes	5200 à 5225 (S)
Peu nette	5067
	5031 (S)
	5012

Les raies du soufre dominent.

Gaz incolore, non fumant à l'air. Lentement décomposable par l'eau. Chauffé au rouge avec les métaux alcalins, il est décomposé et les produits donnent ensuite les réactions des fluorures et des sulfures.

§ 20 *bis*. — Fluorure de sulfuryle. $SO^2F^2 = 92$.

Poids du litre à 0° et 0m,760 : 4g,2.
Point d'ébullition : — 52°.
Gaz incolore. Non décomposé par l'eau froide. Détruit par les métaux alcalins au rouge.

§ 21. — Oxyfluorures d'azote.

(I). — *Nitrosylfluorure* : $AzOF = 49$.

Poids du litre à 0° et 0m,760 : 2g,21.

Point d'ébullition : —56° environ.

Gaz incolore.

N'attaque pas le verre sec; mais attaque le verre humide.

Traité par l'eau, produit les acides fluorhydrique et azoteux.

Le phosphore rouge, le bore, le silicium, l'arsenic, l'antimoine s'y enflamment.

Le sodium chauffé le détruit.

Les substances organiques sont attaquées, avec production de AzO incolore (1).

(II). — *Nitrilfluorure* $AzO^2F = 68$.

Poids du litre à 0° et 0m,760 : 3g.

Gaz incolore. Traité par l'eau, fournit les acides azotique et fluorhydrique (2).

---

(1) Ruff et Stauber, *Z. f. inorg. Ch.*, t. XLVIII.

(2) Moissan et Lebeau, *Comptes rendus*, t. CXL, n° 24, p. 157, et n° 25, p. 162.

§ 22. — Fluorure phosphoreux. $PF^3 = 88$.

Poids du litre à 0° et 0m,760 : 3g,95.
Point d'ébullition : — 95°.

Analyse spectrale sous la pression 0m,760.

Léger dépôt, ne gênant pas la lecture.

Raies rouges.	6337 (F)
	6228 !! (F)
	6079
Bandes brillantes.	6038 !! (P)
	6019 !!! (P)
Jaunes	5498 (P)
	5421 !!! (P)
	5409 (P)
	5386 (P)
	5342 (P)
	5312 (P)
	5293 (P)
	5253 P

Bandes violettes peu visibles. La plupart des raies sont celles du phosphore.

Gaz incolore. Peu soluble dans l'eau. Absorbable par les alcalis.

Il est décomposé lentement par l'eau en acides fluorhydrique et phosphoreux; rapidement par une solution de potasse.

On peut constater ensuite dans la liqueur les caractères de ces deux acides. Une oxydation consécutive, opérée sur ces liqueurs, fournit les caractères de l'acide phosphorique.

Chaleur. — Chauffé dans une cloche courbe, ce gaz attaque le verre en formant SiF^4 et du phosphore libre.

Mêlé avec la moitié de son volume d'oxygène, il détone en donnant PF^3O.

Le sodium, le bore, le silicium le décomposent à chaud.

§ 22 *bis*. — Fluorure phosphorique. $PF^5 = 126$.

Poids du litre à 0° et 0m,760 : 5g.66.
Point d'ébullition : — 75°.
Gaz incolore, fumant à l'air, absorbable par l'eau et par les alcalis.
L'étincelle électrique le dédouble en fluor et trifluorure.

La solution fournit les caractères de l'acide fluorhydrique et de l'acide phosphorique.

§ 22 *ter*. — OXYFLUORURE DE PHOSPHORE. $PF^3O = 104$.

Poids du litre à 0° et 0m,760 : 4g,67.
Point d'ébullition : — 40°.
Gaz absorbable par l'eau et par les alcalis.
Réactions analogues au précédent.

§ 23. — CHLORURE DE BORE. $BCl^3 = 117,5$.

Poids du litre à 0° et 0m,760 : 5g,28.
Point d'ébullition : + 18°,3, à 0m,760.

Analyse spectrale sous la pression 0m,760.

Rouge...........................	5821 (B)
Raie large......................	5718
Verte...........................	5460 !! (Hg)
	5445 !! (Cl)
	5426 !!! (Cl)
	5388 !! (Cl)
	5285
Larges raies....................	5219 (Cl)
	5175 (B)
Raies larges....................	5104 !! (Cl)
	5074 !! (Cl)
	5005 à 5010 (Az)
Raie peu nette..................	4920 (Cl)
	4900 (Cl)
Violettes.......................	4826 (Cl)
	4811 (Cl)
	4798 (Cl)
	4788

Gaz incolore, fumant, suffocant.

L'eau le décompose en acides borique et chlorhydrique. De même les alcalis, et l'on peut constater ensuite les caractères ordinaires de ces deux acides et de leurs sels.

La chaleur, la lumière et l'étincelle électrique sont sans action.

N'attaque pas le mercure. Ni oxydant ni réducteur, aux températures ordinaires.

Les métaux alcalins le détruisent au rouge.

Dosage. — Par les alcalis.

§ 24. — Fluorure de bore. $BF^3 = 68$.

Poids du litre à 0° et $0^m,760$: $3^{gr},06$.
Point d'ébullition : — 101°.

Analyse spectrale sous la pression $0^m,760$.

Rouges	6903 (F)
	6843
Large	6780 (F)
	6415 !! (F)
	6361
	6341 !!! (F)
	6231 (F)
	6073
	5981
	5866
Jaune	5821 (B)
Bandes	5740 à 5663
	5321 (Pt)
	5173 (B)
2 bandes vertes milieu	5063
	5044
Bande bleue	5003
»	4957 à 4937 (B)
Large raie	4863
Raies violettes peu nettes, larges	4579
	4565
	4489

Elles sont suivies d'une série de bandes violettes.

Gaz incolore, suffocant. Très fumant à l'air.

1^{vol} d'eau dissout 800^{vol} de ce gaz à la température ordinaire, en le décomposant en acides borique et hydrofluoborique. Les alcalis l'absorbent. Il s'unit au gaz ammoniac.

Rappelons que l'acide borique, obtenu par l'action de l'eau, colore en vert la flamme de l'alcool méthylique et celle de l'alcool éthylique.

Le fluorure de bore détermine la formation de l'eau aux dépens des composés organiques, tels que le papier, qu'il carbonise aussitôt.

La chaleur, la lumière et l'étincelle électrique sont sans action.

L'hydrogène, avec le concours de l'étincelle, le décompose, en précipitant du bore et en formant du gaz fluorhydrique que le verre absorbe.

N'attaque pas le mercure. Il n'exerce ni réactions oxydantes, ni réactions réductrices, du moins aux basses températures.

Au rouge, il est détruit par les métaux alcalins. Après sa destruction, les produits donnent à la fois les réactions des fluorures et celles de l'acide borique.

---

§ 25. — Fluorure de silicium. $SiFl^4 = 104$.

Poids du litre à 0° et 0m,760 : 4g,68. Point d'ébullition : — 65°.

Anaylse spectrale sous la pression 0m,760.

Il se produit un dépôt qui gêne l'observation.
Par l'étincelle, dans des vases de verre.

Rouge	6363 (Si)
	6337 !! (F)
	6236 (F)
Raie large	5981 (Si)
	5957 (Si)
	5866
	5798 (Hg?)
Bande bleue	5043 à 5063 (Si)

Poids du litre : 4g,68.
Liquéfié à — 102°.

Gaz incolore, ni comburant, ni combustible; n'attaque pas le verre. Très fumant à l'air. Absorbé par l'eau, qui le décompose en acide hydrofluosilicique et silice gélatineuse. Absorbé par les alcalis. N'attaque pas le mercure.

La chaleur, la lumière et l'étincelle électrique sont sans action. Ni oxydant, ni réducteur aux températures ordinaires.

Son mélange avec l'hydrogène est décomposé par l'étincelle électrique, avec formation de silicium et de gaz fluorhydrique, que le verre absorbe.

Les métaux alcalins le détruisent au rouge.

Après sa destruction, les produits repris par l'eau donnent les réactions des fluorures : notamment l'attaque du verre, sous l'influence des acides.

§ 26. — Gaz sulfhydrique. $H^2S = 34$.

1° *Données numériques.* — Poids du litre à 0° et 0m,760 : 1g,538.

Analyse spectrale sous la pression 0m,760.

Raies jaunes (plus nettes que celles de SO^2).	5666
	5644
	5604
	5564
	5508
	5476
	5448 !!!
	5431 !!!
Raies vertes............................	5342 !!!
	5320 !!!
	5207
	5196
	5100
Raies bleues............................	5035
	5016
	4990 !!!
	4925
	4820 !
	4723
Raies peu nettes........................	4663
Petites bandes violettes, peu visibles......	4566
	4537
	4482

Presque toutes ces raies sont celles du soufre.

Point d'ébullition : — 73°3, à 0m,760.
Solubilité (coeff.). Eau :

0°... 4,371 10°... 3,586 15°... 3,233 20°... 2,905

Solubilité (coeff.). Alcool :

0°... 17,89 10°... 11,99 15°... 9,54 20°... 7,41

2° *Propriétés apparentes.* — Gaz incolore, doué d'une odeur fétide

et nauséeuse. Très vénéneux. Médiocrement soluble dans l'eau. Non fumant. Stable à froid.

Acide faible, faisant passer le tournesol au rouge vineux. Soluble dans les alcalis.

Il brûle au contact d'une flamme, avec dépôt de soufre et d'eau, rendue acide par l'acide sulfureux.

3° *Chaleur*. — La chaleur du rouge vif le décompose en soufre et hydrogène, avec dissociation progressive.

4° *Électricité*. — L'étincelle électrique le décompose en soufre et hydrogène, sans changement de volume.

L'effluve produit de l'hydrogène libre et un polysulfure.

5° *La lumière* ordinaire est sans action.

6° *Actions chimiques*. — Sous l'influence de l'oxygène en excès, avec le contact d'une flamme, le gaz sulfhydrique détone, avec formation d'eau et de gaz sulfureux, mêlés d'un peu d'acide sulfurique



$$H^2S + O^3 = SO^2 + H^2O.$$

1^{vol} d'hydrogène sulfuré exige $1^{vol},5$ d'oxygène et produit 1^{vol} de gaz sulfureux, approximativement.

Les dissolutions aqueuses d'hydrogène sulfuré, en contact avec l'air, sont décomposées lentement, avec formation d'eau et de soufre (soluble dans le sulfure de carbone). Il s'y produit en même temps un peu d'acide sulfurique.

Les agents oxydants agissent d'une manière analogue; suivant leur intensité, ils produisent du soufre et de l'acide sulfureux, ou de l'acide sulfurique.

L'iode réagit sur le gaz, avec partage de l'hydrogène entre l'iode et le soufre.

L'iode dissous dans l'iodure de potassium prend l'hydrogène de l'hydrogène sulfuré et précipite le soufre. Cette réaction est employée pour doser l'hydrogène sulfuré dans les eaux minérales; ou même les sulfures, après les avoir acidifiés.

Le chlore et le brome prennent l'hydrogène et précipitent du soufre, qu'un excès du réactif change, soit en chlorure de soufre (ou bromure), en l'absence de l'eau; soit en acide sulfurique, en présence de ce liquide.

Le gaz sulfhydrique et le gaz sulfureux parfaitement secs peuvent coexister. Mais, s'il y a de l'eau, il se produit une double décomposition, avec formation de soufre et d'acides thioniques.

Les oxydes métalliques hydratés sont changés en sulfures : sulfure blanc avec l'oxyde de zinc; sulfure rose avec l'oxyde manganeux; sulfures noirs avec la plupart des oxydes métalliques. Si les oxydes sont anhydres, cette action peut ne s'exercer qu'au rouge sombre, dans une cloche courbe.

Les peroxydes absorbent l'hydrogène sulfuré, en l'oxydant en partie.

L'hydrogène sulfuré précipite en noir les solutions étendues de sulfate de cuivre, d'acétate de plomb, d'azotate d'argent. Il se forme ainsi des sulfures métalliques, que l'acide chlorhydrique très *concentré* décompose en sens inverse, en régénérant l'hydrogène sulfuré.

En raison de ses propriétés, l'hydrogène sulfuré noircit les teintures à bases de plomb, ainsi que le papier imbibé d'acétate de plomb. En agissant sur le nitroprussiate de soude, il développe une coloration pourpre fugitive.

L'acide sulfurique concentré décompose le gaz sulfhydrique, avec formation d'acide sulfureux et de soufre. Mais l'acide étendu est sans action.

L'acide azotique fumant enflamme le gaz sulfhydrique et produit du soufre, en partie mou, en partie insoluble dans le sulfure de carbone.

7° *Dosage.* — En volume, absorption par les alcalis et surtout par les solutions acidulées de sulfate de cuivre.

Titrage par l'iode, en liqueur titrée.

---

§ 27. — Hydrogène sélénié. $H^2Se = 81$.

Poids du litre : 3,64 à 0° et 0m,760.

L'analyse spectrale sous la pression 0m,760 n'a pu être faite, à cause de la précipitation du sélénium.

Point d'ébullition sous la pression 0m,760 : — 41°,0.

Gaz incolore, nauséabond, très dangereux, parce qu'il paralyse le nerf olfactif.

Stable à froid, en l'absence de toute trace d'oxygène ou de métaux.

L'eau le dissout. Cette solution se décompose très rapidement sous l'influence de l'oxygène de l'air, en déposant du sélénium en flocons rouges.

La chaleur le décompose en éléments, avec dissociation.

L'étincelle électrique le détruit rapidement; en produisant un volume d'hydrogène égal au sien.

Le gaz sélénhydrique brûle dans l'oxygène, en formant de l'eau et du sélénium; ou de l'acide sélénieux solide, suivant les proportions relatives.

Le chlore, le brome, l'iode le décomposent.

Chauffé dans une cloche courbe avec de l'étain, il régénère l'hydrogène libre et un séléniure.

Il précipite les sels métalliques, à la façon de l'hydrogène sulfuré.

Le mercure l'attaque lentement à froid.

§ 27 *bis*. — Hydrogène telluré. $H^2Te = 129$.

Poids du litre : 5,84 à 0° et 0m,760.

Gaz incolore, odeur forte, très vénéneux.

Stable à froid; en l'absence de toute trace d'oxygène et de métaux.

L'action de la chaleur au rouge sombre le décompose en éléments avec dissociation.

Combustible avec flamme bleue et précipitation du tellure pur ou oxydé.

L'étincelle électrique le décompose en hydrogène et tellure.

Solution aqueuse incolore; la moindre trace d'air rend la liqueur violette et précipite du tellure.

Les tellurures alcalins dissous se comportent de même.

Réactions sur les sels métalliques analogues à celles de H^2S.

§ 28. — Hydrogène phosphoré. $PH^3 = 34$.

Poids du litre : 1,531 à 0° et $0^m,760$.

L'analyse spectrale sous la pression $0^m,760$ n'a pu avoir lieu, à cause du dépôt du phosphore.

Point d'ébullition : — 85° sous $0^m,760$.

Il n'est pas absorbé sensiblement par les solutions aqueuses étendues, formées par les acides ou les alcalis.

L'eau (exempte d'air) en dissout le huitième de son volume; l'alcool un peu plus.

Gaz incolore doué d'une odeur alliacée, stable à la température ordinaire, neutre (en l'absence de toute trace d'oxygène).

Absorbé par les solutions acides concentrées de chlorure cuivreux (80 fois environ le volume de la liqueur). Ces solutions le régénèrent par ébullition.

N'attaque pas le mercure. Très combustible. Brûle avec une flamme blanche et des fumées contenant de l'acide phosphorique.

Le gaz pur ne s'enflamme pas au contact de l'air, ou de l'oxygène, sous la pression de $0^m,760$ et au-dessous de 100°. Mais si l'on diminue la pression, ou si l'on relève la température, le mélange d'hydrogène phosphoré avec l'oxygène peut détoner spontanément. Dans tous les cas, l'hydrogène phosphoré mêlé de phosphure liquide s'enflamme à l'air.

Mêlé avec deux fois son volume d'oxygène, il détone sous l'influence d'une flamme, ou d'une étincelle :



$$2PH^3 + 4O^2 = P^2O^5, 3H^2O.$$

La chaleur rouge le décompose en ses éléments.

L'étincelle électrique le décompose en ses éléments.

L'effluve produit de l'hydrogène et un sous-phosphure solide.

Le chlore gazeux le décompose, avec lumière et explosion.

L'hydrogène phosphoré réduit l'acide azotique concentré, le gaz hypoazotique, l'acide sulfurique concentré. Ce dernier acide étendu est sans action.

L'hydrogène phosphoré réduit les sels d'or et d'argent.

Il est absorbé par le sulfate de cuivre en cristaux, ou dissous, avec formation de phosphure noir et d'acide phosphorique.

Il se combine avec les hydracides, tels que HBr et HI, immédiatement, en formant des composés analogues au chlorhydrate d'ammoniaque.

Il se combine aussi aux gaz chlorhydrique, fluoborique, fluorhydrique, sous l'influence d'un mélange réfrigérant ou de la compression. Ces composés sont moins stables que les précédents.

Dosage. — Par le chlorure cuivreux. Par le sulfate de cuivre.

---

§ 29. — Hydrogène arsénié. $AsH^3 = 78$.

Poids du litre : $3^g,50$ à 0° et $0^m,760$.

Point d'ébullition : vers — 102°, sous la pression $0^m,760$.

Gaz incolore; odeur alliacée. Extrêmement vénéneux.

Se décompose spontanément sous l'influence du temps, avec dépôt d'arsenic brun, ou même jaune.

L'eau en dissout un cinquième de son volume. Mais cette solution s'oxyde rapidement à l'air.

La chaleur rouge le décompose en ses éléments.

De même l'étincelle, très rapidement :



$$AsH^3 = As + 3H.$$

Il brûle au contact de l'air avec une flamme livide, en donnant de l'eau et de l'acide arsénieux, cristallisé et sublimable.

Si l'oxygène fait défaut, ou si l'on refroidit la flamme au contact d'un corps froid, tel qu'une soucoupe de porcelaine, il s'y dépose de l'arsenic métallique (appareil de Marsh), en taches brunes, volatilisables par la chaleur.

Le chlore l'enflamme, avec production d'acide chlorhydrique et de chlorure d'arsenic.

Les sels d'argent et cuivre l'absorbent, en formant des arséniures complexes, noirs.

§ 29 *bis*. — Hydrogène antimonié. $SbH^3 = 125$.

Poids du litre : $3^g,62$ (calculé) à 0° et $0^m,760$.

Point d'ébullition : — $18^o,0$ sous la pression $0^m,760$.

Gaz incolore. Il est instable, à l'état de décomposition continue.

Il ne peut être recueilli sur le mercure, ni conservé.

Combustible avec flamme bleuâtre.

La chaleur et l'étincelle le détruisent immédiatement. Réactions analogues à l'hydrogène arsénié.

La combustion fournit de l'eau et un oxyde d'antimoine amorphe.

Dans l'appareil de Marsh, taches noires non volatilisables.

Précipite l'azotate d'argent en noir.

---

§ 30. — Hydrogène silicé. $SiH^4 = 32$.

Poids du litre : 1g,43 (calculé).

Gaz incolore. Stable à froid, lorsqu'il est pur, sous la pression ordinaire.

S'enflamme spontanément à l'air, à 100°. Mêlé d'hydrogène, ou bien sous pression réduite, s'enflamme spontanément par l'action de l'air.

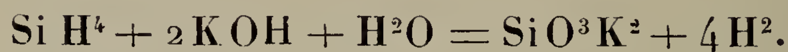
Brûle dans l'air, en donnant des fumées blanches de silice.

La chaleur et l'étincelle le décomposent en éléments, en doublant le volume :



$$SiH^4 = Si + 2H^2.$$

Les solutions alcalines l'absorbent, en fournissant 4 fois son volume d'hydrogène :



$$SiH^4 + 2KOH + H^2O = SiO^3K^2 + 4H^2.$$

Il précipite le sulfate de cuivre et l'azotate d'argent.

§ 30 *bis*. — Hydrogène boré. $BH^3? = 14$.

Gaz entrevu. Brûle avec une flamme verte et dépôt d'eau et d'acide borique.

Décomposable par la chaleur et par l'étincelle en ses éléments.

§ 31. — Oxyde de carbone. $CO = 28$.

1° *Données numériques.* — Poids du litre : 1gr,258 à 0° et 0m,760.

Analyse spectrale sous la pression 0m,760.

Raie rouge	6088
Petite bande jaune rougeâtre	5878 à 5898
8 raies jaunes brillantes	5690
	5631
	5583 (C^2H^2?)
	5376
Nombreuses raies vertes brillantes :	
La première très brillante	5163 (C^2H^2)
La seconde moins brillante	5143 (CO^2)
Nombreuses raies bleues : la plus brillante	4943
Raies violettes s'étendant de la plus brillante	4611 à 4720
	4460
Bande violette étroite sombre	4418

Point d'ébullition : — 190°,0 sous la pression 0m,760.

Solubilité (coeff.) eau :

0°... 0,0329 15°... 0,0243 20°... 0,0231

Solubilité (coeff.) alcool :

0°... 0,204 15°... 0,204 20°... 0,204

2° *Propriétés apparentes.* — Gaz incolore, inodore, simple.

Très vénéneux; stable.

Peu soluble dans l'eau.

Non absorbé par les acides étendus ou concentrés, ou par les alcalis étendus, du moins immédiatement. Mais il est absorbé par les alcalis pendant un contact de quelques semaines.

Combustible avec une flamme bleue, en produisant de l'acide carbonique, sans trace de vapeur d'eau.

Lentement absorbable par les solutions alcalines, même à froid, et

surtout à chaud, avec production de formiate :



$$CO + KOH = CHKO^2.$$

3° *Chaleur.* — La chaleur ne l'altère que d'une façon à peine appréciable : traces de sous-oxyde gazeux et d'acide carbonique vers le rouge sombre; au rouge vif, ce sous-oxyde se sépare en acide carbonique et carbone libre.

4° *Lumière.* — Sans action.

5° *Électricité.* — L'étincelle ne l'altère pas.
L'effluve le change en partie en sous-oxyde brun, solide et amorphe.

6° *Réactions chimiques.* — 1 volume d'oxyde de carbone et 1 demi-volume d'oxygène forment 1 volume d'acide carbonique, qui précipite l'eau de chaux :



$$CO + O = CO^2.$$

Pas de trace d'eau.

L'oxygène n'exerce aucune action à froid, même par un contact prolongé.

L'oxyde de carbone réduit la plupart des oxydes métalliques au rouge, en formant de l'acide carbonique et un métal, parfois carburé.

A froid, il réduit l'azotate d'argent ammoniacal : réaction très sensible, même en présence de l'air, pourvu qu'il n'y ait pas excès d'ammoniaque, c'est-à-dire en opérant avec une liqueur limite.

Réduit le chlorure d'or et le chlorure de palladium.

L'oxyde de carbone se combine au chlore gazeux, à volumes égaux, sous l'influence de la lumière solaire.

Il est soluble dans le chlorure cuivreux acide ou ammoniacal.

L'acide iodique chauffé le change en acide carbonique.

Le nickel et même le fer, réduits de leurs oxydes à la plus basse température possible, se combinent au-dessous de 100° avec l'oxyde de carbone, en formant des liquides spéciaux : le nickel-carbonyle, et le ferro-carbonyle, composés très inflammables et explosifs par échauffement.

L'hémoglobine du sang absorbe l'oxyde de carbone, en produisant des bandes d'absorption spéciale.

7° *Dosage.* — Par combustion eudiométrique.

§ 31 *bis*. — Sous-oxydes de carbone.

Il existe toute une série de sous-oxydes de carbone, dont deux au moins sont gazeux.

L'un d'eux se produit à l'état de traces, en maintenant pendant quelque temps l'oxyde de carbone sec à une température voisine de 600°; ce qui le dédouble partiellement avec formation d'un peu d'acide carbonique. Ce composé répond probablement à la formule C^2O.

La chaleur le décompose en carbone et oxyde de carbone.

L'autre sous-oxyde se forme en traitant par l'anhydride phosphorique l'éther malonique. Il répond à la formule C^3O^2.

Il est liquéfiable par le froid et bout à + 7°.

L'eau et les alcalis l'absorbent, avec régénération d'acide malonique.

Il se décompose spontanément, avec formation de produits bruns.

§ 32. — ACIDE CARBONIQUE. $CO^2 = 44$.

1° *Données numériques.* — Poids du litre : $1^{g},977$ à 0° et $0^{m},760$.

Analyse spectrale sous la pression $0^{m},760$.

2 bandes rouges peu nettes...........	6171 (O)
	6096
Raies jaunes........................	5693
	5661
	5647 (C)
Verdâtres..........................	5381
	5321 (Pt)
	5205
Vertes.............................	5190
	5162 (C)
	5143
	5133 (C)
Vert bleuâtre, petites bandes milieu..	4945!!
Raies..............................	4926
	4906
Bande bleue........................	4705 à 4718 (O)
Raies violettes....................	4658!!!
	5651
	4571
	4558 (Pt)
	4476
	4421!! (O)

Point d'ébullition : — 78°,2 ; sous la pression $0^{m},760$.
Solubilité (coeff.) eau :

0°...	1,799	4°...	1,513	10°...	1,185
15°...	1,002	20°...	0,901		

Solubilité (coeff.) alcool :

0°...	4,329	4°...	3,974	10°...	3,514
15°...	3,199	20°...	2,046		

2° *Propriétés apparentes.* — Gaz incolore, d'une saveur aigrelette, d'une odeur piquante.

Non fumant, stable.

Soluble dans son volume d'eau environ.

Ni comburant, ni combustible.

Exerce la réaction d'un acide faible sur le tournesol, qu'il teint en rouge vineux.

Précipite l'eau de chaux, en formant du carbonate de chaux, soluble dans un excès d'acide carbonique. L'ébullition reprécipite ce sel de cette solution.

Absorbable par les alcalis et régénérable par addition d'acide chlorhydrique.

3° La *chaleur*, même rouge, ne le décompose pas. Elle commence à agir à un degré notablement plus élevé, en régénérant de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, et cela avec réversibilité.

4° La *lumière* est sans action.

5° L'*étincelle électrique* décompose partiellement le gaz acide carbonique en oxyde de carbone et oxygène, avec réversibilité.

L'effluve le décompose également partiellement, en formant en outre un peu de sous-oxyde de carbone et de l'oxygène fortement ozoné (ou de l'acide percarbonique?).

6° *Réactions chimiques.* — L'acide carbonique est absorbé par les alcalis, qui le changent en carbonates. Ces sels sont décomposés par la plupart des acides.

Les carbonates terreux et métalliques sont insolubles.

A une haute température, l'acide carbonique est ramené à l'état d'oxyde de carbone, ou même de carbone libre, ou de carbure métallique, par la plupart des métaux, par le bore, le silicium, l'hydrogène. Le carbone le ramène aussi à l'état d'oxyde de carbone avec équilibre.

Le potassium et les métaux alcalins en particulier s'unissent au carbone de l'acide carbonique, en formant des oxydes et des acétylures.

7° *Dosage.* — En volume, on l'absorbe par les alcalis.

S'il est mêlé avec un gaz acide très soluble dans l'eau, tel que le gaz chlorhydrique, on traite le mélange par une seule goutte d'eau qui absorbe ce dernier; puis on fait agir la potasse.

Par pesées, en absorbant l'acide carbonique au moyen d'une solution alcaline.

On peut encore le changer en un carbonate de chaux, ou de baryte, que l'on recueille; ce qui permet de concentrer l'acide carbonique contenu dans un mélange. Puis on redissout le carbonate solide dans un acide étendu porté à l'ébullition, et l'on recueille le gaz dégagé : on mesure ce dernier, en contrôlant le résultat par absorption finale à l'aide de la potasse.

On peut aussi titrer la solution acide, avant et après réaction.

---

§ 33. — Oxychlorure de carbone. $COCl^2 = 99$.

Poids du litre : $4^g,44$ à 0° et $0^m,760$.

Analyse spectrale sous la pression $0^m,760$.

Raies vertes assez larges..........	5455	(Cl)
	5444!!	(Cl)
	5426!!!	(Cl)
	5390	(Cl)
Large raie milieu	5215!!	(Cl)
	5103	(Cl)
	5077	(Cl)
Petite bande bleue vers...........	4905	(Cl)
Raies bleues larges................	4825	(Cl)
	4814	(Cl)
	4799	(Cl)
Petites bandes bleues	4656	

Toutes ces raies, à l'exception de la dernière, sont celles du chlore. Il masque, dans ces conditions, l'oxyde de carbone.

Gaz incolore, à odeur suffocante spéciale.

Non combustible. Stable.

Peu soluble dans l'eau, dont le contact prolongé le décompose en acides carbonique et chlorhydrique.

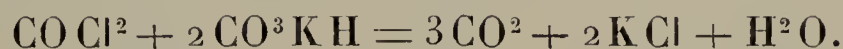
Les alcalis étendus le dissolvent, en formant un carbonate et un chlorure.

Soluble dans la benzine et dans l'acide acétique cristallisable.

L'alcool le change en composé éthéré; l'ammoniaque, en urée.

La *chaleur* et l'*étincelle électrique* le dissocient en chlore et oxyde de carbone, que la lumière recombine lentement.

Avec le bicarbonate de potasse humide, il fournit trois fois son volume de CO^2 :



$$COCl^2 + 2CO^3KH = 3CO^2 + 2KCl + H^2O.$$

La combustion par un mélange d'oxygène et d'hydrogène en excès fournit de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique:



$$2COCl^2 + 2H^2 + O^2 = 2CO^2 + 4HCl.$$

§ 34. — Oxysulfure de carbone. COS.

Poids du litre : $2^g,70$ à 0° et $0^m,760$.

Analyse spectrale sous la pression $0^m,760$.

Raie rouge très faible	5662 (H)
Rouge	6087
	5821
Jaunes doubles, milieu	5665!! (S)
	5645!! (S)
	5603 (S)
	5583 (C)
	5562
	5508 (S)
	5476
Larges raies	5450!!! S
	5431!!! S
Jaune vert	5343!! (S)
	5320!! (S)
	5209 (S)
Bandes peu nettes	5198 à 5218 (S)
	5140 à 5160 C
Bleues	5100!!
	5030 (S)
	5010!!
	4991
Larges	4947!!!
	4925!!! (S)
	4816
Bandes violettes	4706 à 4750 (O)
	4691 à 4682 (O)
Large raie	4658
	4600 à 4609
	4566
	4537
	4495
	4476
	4426
	4363 (O)

Les raies du soufre sont prédominantes; quelques-unes de celles de l'air apparaissent.

Odeur désagréable. Stable à froid.

Gaz combustible. Brûle avec une flamme pâle.

L'eau en absorbe son volume; l'alcool, davantage.

Les alcalis le décomposent en carbonate et sulfure.

2 volumes de gaz ammoniac se combinent à 1 volume d'oxysulfure de carbone, avec formation d'oxysulfocarbamate cristallisé.

La *lumière* est susceptible de le décomposer, si elle est suffisamment intense.

La *chaleur* et l'*étincelle* le décomposent en soufre et oxyde de carbone.

Il détone avec l'oxygène en excès, en formant des acides sulfureux et carbonique :



$$COS + 3O = CO^2 + SO^2.$$

Les solutions acides des sels d'argent et de cadmium ne sont pas précipitées par ce gaz pur; mais elles le sont avec addition d'ammoniaque.

§ 34 *bis*. — Vapeur de sulfure de carbone. $CS^2 = 76$.

Poids du litre (réduit) : $3^g,46$.

Point d'ébullition : $+46^\circ,2$.

La vapeur du sulfure de carbone s'observe mélangée aux gaz pyrogénés; elle a été souvent prise pour un protosulfure gazeux, lequel est inconnu.

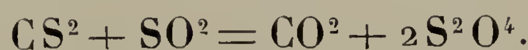
Odeur fétide. Ses vapeurs sont dangereuses à respirer.

Très inflammable, avec flamme bleue, et production d'acides carbonique, sulfureux, et dépôt de soufre.

La *chaleur* le décompose partiellement en éléments, avec réversibilité.

La *lumière solaire* le décompose lentement, en formant un sous-sulfure brun et du soufre, en partie insoluble dans l'excès de sulfure de carbone.

Au contact de l'air, la vapeur de sulfure de carbone peut s'enflammer dès 150°. Son mélange avec l'oxygène est très explosif :



$$CS^2 + SO^2 = CO^2 + 2S^2O^4.$$

Dans ces réactions, il se produit de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux. Il se fait, en outre, un peu d'acide sulfurique.

La vapeur de sulfure de carbone, mêlée à d'autres gaz, n'est ab-

sorbée que très lentement par la potasse. Mais elle est absorbée aussitôt par la potasse imbibée d'alcool, en donnant du xanthate de potasse.

Le sulfure de carbone forme *avec la vapeur de triéthylphosphine* un précipité rouge caractéristique : ce qui le distingue de l'oxysulfure de carbone.

Le sulfure de carbone vaporisé à la faveur d'un gaz, tel que l'acide carbonique, se condense toutes les fois que ce gaz est absorbé par la potasse. Mais il se vaporise de nouveau, lorsqu'on agite la liqueur aqueuse avec de l'azote, ou avec de l'air.

---

§ 35. — AZOTURE DE CARBONE OU CYANOGÈNE. $C^2Az^2 = 52$.

1° *Données numériques.* — Poids du litre à 0° et $0^m,760$: $2^g,338$.

Analyse spectrale sous la pression $0^m,760$.

Grand nombre de raies jaunes fines caractéristiques.

Principales raies jaunes..............	5668 (Az)
	5635 (C)
	5588 (C)
	5541 (C)
	5498 (Az)
Bande verte s'étendant de	4995 à 5163
Raie	5163!!! (C)
	5123 (C)
	5093 (C)
Raies bleues.........................	4743
	4723 (Az)
	4705
	4690

Ce gaz contient presque toujours des traces d'acide cyanhydrique, ou de vapeur d'eau.

2° *Propriétés apparentes.* — Gaz incolore.

Odeur pénétrante d'amandes amères.

Très vénéneux.

Stable.

Les alcalis l'absorbent. L'eau en dissout environ 4 fois son volume; l'alcool 25 fois son volume. Mais ces liqueurs s'altèrent rapidement, avec formation de produits bruns complexes.

Le cyanogène comprimé détone par l'effet d'un choc brusque.

Gaz combustible avec une belle flamme pourpre. Il se forme de l'acide carbonique et de l'azote, *sans eau.*

Absorbable par les alcalis.

3° *Chaleur.* — L'action de la *chaleur*, vers 350°, le change peu à peu en paracyanogène, brun jaunâtre, avec réversibilité.

A une température plus haute, il y a décomposition lente en carbone et azote, non réversible; d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

4° *Lumière.* — Altération lente, avec polymérisation.

5° *Électricité.* — L'*étincelle* le décompose en ses éléments. L'effluve le polymérise.

6° *Réactions chimiques.* — Il se combine lentement avec l'hydrogène pur, vers le rouge sombre, en formant de l'acide cyanhydrique.

Son mélange avec l'hydrogène, traité par l'étincelle, fournit de l'acétylène, avec équilibres :

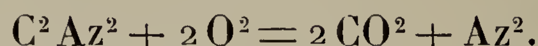


$$C^2Az^2 + H^2 = 2\,CAzH = C^2H^2 + Az^2.$$

Les métaux alcalins, et même le zinc et analogues l'absorbent sous l'influence d'une haute température, en formant des cyanures.

Le chlore l'attaque. Le gaz ammoniac s'y combine lentement.

Mêlé avec 2 fois son volume d'oxygène et enflammé, il détone violemment, en produisant son volume d'azote et 2 fois son volume d'acide carbonique :



$$C^2Az^2 + 2\,O^2 = 2\,CO^2 + Az^2.$$

Les alcalis l'absorbent, en formant un mélange de cyanure et de cyanate; lequel s'altère rapidement et brunit, avec production de corps hydratés et polymérisés.

L'acide chlorhydrique très concentré et chaud le dissout, en formant de l'acide oxalique et du chlorhydrate d'ammoniaque.

7° *Dosage.* — Par combustion.

§ 36. — Acide cyanhydrique. $CAzH = 27$.

1° *Données numériques.* — Poids du litre : 1g,214 (réduit).

Analyse spectrale du gaz mêlé d'hydrogène sous la pression 0m,760.

Raie rouge	6562 (H)
Double raie rouge, milieu	5934 (Az)
Raies vertes	5708
	5678 !! (Az)
	5666 (Az)
	5634 (C)
	5584 (C)
	5538 (C)
	5448
	5321 (Pt)
Raies bleues	5163 !! (C)
	5140
	5124 (C)
	5041 (Az)
Double raie, milieu	5000 (Az)
Bande bleue de H	»
Raies violettes peu visibles	4741
	4724 (Az)
	4640

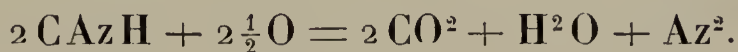
Point d'ébullition : + 26°,2.

Mêlé d'hydrogène, l'acide cyanhydrique volatilisé se comporte comme un gaz proprement dit.

Incolore. Odeur d'amandes amères. Extrêmement vénéneux.

Très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Brûle avec une flamme violacée, en donnant de l'acide carbonique, de l'eau et de l'azote :



$$2\,CAzH + 2\tfrac{1}{2}O = 2\,CO^2 + H^2O + Az^2.$$

1 volume de gaz et 1,25 volume d'oxygène forment 1 volume d'acide carbonique, 1 volume d'azote et 0,5 volume de vapeur d'eau.

Il est très soluble dans l'eau.

Les alcalis étendus et froids l'absorbent en produisant des cyanures, transformables en bleu de Prusse caractéristique. Mais sa solution

aqueuse est altérée rapidement pour peu qu'elle renferme une trace d'ammoniaque, et surtout sous l'influence de la lumière.

La potasse concentrée et bouillante le change en formiate et ammoniaque :



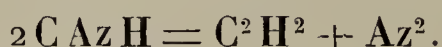
$$CAzH + 2H^2O = CH^2O^2, AzH^3.$$

De même l'acide chlorhydrique concentré le change en acide formique et chlorhydrate d'ammoniaque.

La *lumière* l'altère, pur ou dissous.

La *chaleur* le décompose à une haute température.

L'*étincelle électrique* le change en acétylène et azote : réaction limitée, avec réversibilité



$$2CAzH = C^2H^2 + Az^2.$$

L'acide cyanhydrique, mêlé avec du sulfure d'ammonium persulfuré, forme du sulfocyanate d'ammonium, qu'une trace de sel ferrique colore en rouge de sang :



$$CAzH + (AzH^5)S^2 = CAz(AzH^4)S + H^2S.$$

L'acide cyanhydrique précipite l'azotate d'argent, en formant un cyanure blanc, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique bouillant. Ce précipité, traité par le zinc et l'acide sulfurique étendu, régénère l'acide cyanhydrique; lequel se dissipe rapidement par ébullition de la solution aqueuse. Ce caractère est propre à le distinguer du gaz chlorhydrique, qui forme un hydrate stable et moins volatil que l'eau pure.

L'oxyde de mercure jaune humide absorbe le gaz cyanhydrique, sans exercer d'action bien sensible sur l'acide carbonique.

2° *Dosage.* — En volume, on absorbe l'acide cyanhydrique par la potasse, ou par l'oxyde de mercure.

On peut en déterminer la proportion dans sa dissolution par titrage au moyen de l'iode, après avoir acidulé cette dissolution avec un excès d'acide carbonique.

---

§ 37. — CHLORURE DE CYANOGÈNE. $CAzCl = 61,5$.

Poids du litre à 0° et $0^m,760$: $2^g,714$.

Analyse spectrale sous la pression $0^m,760$.

Raies jaunes très nombreuses	»
Principales	5668.0 (Az)
	5635.0 (C)
	5587 (C)
	5541 (C)
2 raies	5460 (Hg)
	5448 (Cl)
Large	5426 (Cl)
	5393 (Cl)
	5321 (Pt)
Raies bleu verdâtre	5218 (Cl)
	5163!!! (Cl)
Infinité de raies vertes	5124 (C)
	5104 (Cl)
	5076 (Cl)
Bande bleue, milieu	5000 (Az)
Bandes et raies bleu indigo	4825 (Cl)
	4813 (Cl)
	4798 (Cl)
Raies violettes	4741 (Cl)
	4725
	4701
	4640

Gaz incolore; odeur irritante. Extrêmement vénéneux.

L'eau en dissout 25 volumes; l'éther 50 volumes; l'alcool 100 volumes.

Les alcalis l'absorbent, en formant un chlorure et un cyanate (iso). L'action d'un excès d'acide chlorhydrique étendu transforme ce mélange en acide carbonique et sel ammoniacal :

$$CAzCl + 2H^2O = CO^2 + AzH^3.HCl.$$

L'étincelle décompose le chlorure de cyanogène en carbone, azote et chlore.

§ 37 *bis*. — BROMURE DE CYANOGÈNE. $CAzBr = 106$.

Point d'ébullition : +15°.

Propriétés analogues au gaz précédent et réaction semblable des alcalis.



§ 38. — Carbures d'hydrogène.

En général tous les carbures d'hydrogène gazeux présentent les caractères communs suivants : ils brûlent dans l'oxygène, ou dans l'air, avec une flamme plus ou moins éclairante, selon la proportion de carbone qu'ils renferment. Cette combustion donne naissance à de l'eau et à de l'acide carbonique; presque toujours aussi à de l'oxyde de carbone.

Lorsque la combustion est incomplète, il se forme de l'acétylène: c'est ce qui arrive, par exemple, lorsqu'on enflamme, à l'orifice d'une éprouvette étroite, un carbure d'hydrogène non mêlé d'air. Il se produit aussi quelquefois un léger dépôt de charbon.

Lorsque l'étincelle électrique jaillit dans un carbure d'hydrogène, et en général dans une vapeur carbonée quelconque, elle donne toujours naissance à de l'acétylène.

Ces deux réactions permettent de déceler avec la plus grande précision l'existence simultanée du carbone et de l'hydrogène dans un gaz.

Voici comment on peut procéder. Soit d'abord la réaction par combustion.

Le gaz inflammable est mélangé avec un peu d'air (pas assez pour que l'explosion soit violente), et allumé à l'extrémité d'une petite éprouvette tenue verticalement, l'ouverture en haut. Immédiatement après la combustion, on verse dans l'éprouvette un peu d'eau de chaux, et l'on agite en fermant l'orifice avec la paume de la main : si le gaz contenait du carbone, l'eau de chaux donne un trouble ou un précipité soluble dans les acides. Dans le cas où le précipité formé tout d'abord se redissout ensuite de lui-même, on ajoute un excès d'eau de chaux.

Pour savoir si le gaz contient aussi de l'hydrogène, il suffit d'observer si les parois de l'éprouvette se sont recouvertes d'une buée de vapeur d'eau : cette constatation se fait mieux en opérant sur le gaz non mélangé d'air.

Parmi les gaz combustibles autres que les carbures, l'hydrogène donnerait également de l'eau, mais pas d'acide carbonique; tandis que l'oxyde de carbone donnerait de l'acide carbonique, mais pas d'eau.

Un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène donnerait les deux réactions simultanées; il pourrait donc être confondu avec un hydrocarbure; de même pour un mélange de cyanogène et d'hydrogène. Dans ces deux cas, l'expérience ci-dessus serait en défaut. En réalité,

ce qu'elle indique d'une façon précise, c'est la présence simultanée du carbone et de l'hydrogène dans un mélange gazeux : que ces deux éléments soient libres ou bien combinés sous forme d'hydrocarbure.

La seconde réaction, la formation de l'acétylène, sous l'influence de l'étincelle, caractérise également et avec une sensibilité merveilleuse la présence simultanée du carbone et de l'hydrogène. Pour exécuter cette réaction, quelques centimètres cubes de gaz sont suffisants. La meilleure manière d'opérer est la suivante : on transporte l'éprouvette sur une petite cuve à mercure mobile; on y introduit, sous le mercure, deux tubes courbés traversés chacun par un fil de platine, dont un bout vient à l'intérieur de l'éprouvette sortir dans le gaz, tandis que l'autre bout est relié à l'une des bornes d'une bobine d'induction. Entre les extrémités intérieures des deux fils, on fait jaillir l'étincelle. Au bout d'un temps très court (quelques étincelles suffisent en général), il s'est produit une certaine quantité d'acétylène, s'il s'agit d'un carbure d'hydrogène. Pour le vérifier, on retire les fils et les tubes isolants, et l'on introduit dans le gaz, avec une pipette courbe, un peu de chlorure cuivreux ammoniacal; l'acétylène est-il en quantité notable, le précipité sera d'un rouge assez vif. S'il n'en existe que des traces, il présentera une teinte violacée. Observons qu'il convient de n'ajouter tout d'abord *qu'une seule petite goutte de réactif* dans l'éprouvette, pour éviter de noyer le précipité, — dans le cas où il serait peu abondant, — au sein d'une masse liquide où il deviendrait invisible.

Pour donner une idée de la sensibilité de ce procédé, on peut faire l'expérience suivante : dans une éprouvette remplie d'hydrogène on fait passer un morceau de camphre; ce camphre émet des vapeurs, mais en quantité extrêmement faible, car sa tension de vapeur est fort petite. Après quelques instants, on transvase l'hydrogène contenant la vapeur de camphre dans une autre éprouvette; on y introduit les deux tubes munis des fils de platine et l'on y fait passer l'étincelle, puis une gouttelette de chlorure cuivreux ammoniacal, et l'on reconnaît qu'il s'est formé de l'acétylène.

La formation de ce précipité, caractérisant l'acétylène, démontre, par suite, dans le gaz étudié, la présence du carbone et de l'hydrogène. Ceci s'applique essentiellement aux combinaisons renfermant à la fois du carbure et de l'hydrogène combinés. Une ou deux étincelles suffisent. Cependant, si l'on opère avec un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène libre, ce mélange soumis à l'action d'une série d'étincelles donnera aussi des traces d'acétylène. Mais ce gaz n'apparaît alors qu'après une action très prolongée de l'étincelle. Dans les

mélanges de cyanogène et d'hydrogène, de sulfure de carbone et d'hydrogène, l'étincelle par action prolongée peut aussi donner naissance à de l'acétylène.

La figure 54 (p. 121) représente une disposition analogue à la précédente, permettant de chauffer l'éprouvette dans un courant de vapeur, et par suite de faire passer l'étincelle dans des liquides vaporisés.

L'analyse spectrale caractérise également les carbures d'hydrogène par les raies propres du carbone, de l'hydrogène et de l'acétylène (*voir* plus loin le Formène).

Examinons maintenant l'analyse des carbures d'hydrogène, pris non plus en bloc, mais en particulier.

Les carbures d'hydrogène ont été divisés en plusieurs familles : les seules qui doivent nous occuper ici, c'est-à-dire les seules qui comprennent des corps gazeux, sont les carbures acétyléniques, les carbures éthyléniques et les carbures forméniques. Ces trois familles possèdent certains caractères analytiques généraux :

L'acétylène et ses homologues sont absorbés par le brome et par le chlorure cuivreux ammoniacal et ils se combinent avec une solution très concentrée d'acide iodhydrique.

L'éthylène et ses homologues sont absorbés par le brome, par l'acide iodhydrique concentré et, dans une certaine mesure, par le chlorure cuivreux.

Les carbures acétyléniques et éthyléniques contenant plus de 2 atomes de carbone sont absorbés immédiatement par l'acide sulfurique concentré : tandis que l'éthylène et l'acétylène paraissent d'abord presque insensibles à son action. Cependant ils finissent par être absorbés sous l'influence d'une agitation violente et prolongée pendant une demi-heure, au sein d'un flacon renfermant du mercure.

La vapeur de benzine et de ses homologues est absorbée lentement par l'acide sulfurique ordinaire; immédiatement par l'acide sulfurique fumant, et par l'acide azotique concentré. Le brome l'attaque avec substitution, ainsi que le chlore. Les hydracides sont sans action.

Au contraire, le formène et ses homologues ne subissent l'action d'aucun de ces réactifs. Mais ils présentent une solubilité assez grande dans l'alcool absolu; propriété qui appartient, d'ailleurs, à tous les carbures gazeux.

Ajoutons que ces diverses réactions générales se manifestent avec des nuances spéciales, selon que l'on opère sur tel ou tel gaz d'une même série.

§ 38 *bis.* — Méthane ou formène. $CH^4 = 16$.

1° *Données numériques.* — Poids du litre à 0° et $0^{mm},760$: $0^g,718$.

Analyse spectrale sous la pression de $0^m,760$.

L'étincelle électrique dirigée à travers ce gaz produit un dépôt de carbone, qui rend le spectre de moins en moins visible.

Raie rouge	6562 (H)
Faible..............................	5934 (Az)
2 raies	5678 (Az)
	5665 (Az)
Raies jaunes encadrant une infinité de raies fines (C^2H^2)	5634 (C)
	5584 (C)
	5538 (C)
	5321 (Pt)
Vertes	5164 !!! (C)
	5126 (C)
Bande bleue de l'hydrogène...........	»
Raie bleu violacé nette	4744

Point d'ébullition sous la pression $0^m,760$: $-164°$.

Solubilité (coeff.) eau :

0°... 0,0545	10°... 0,0437	15°... 0,0391	20°... 0,0350

Solubilité (coeff.) alcool :

0°.... 0,523	10°.... 0,495	15°.... 0,483	20°... 0,471

2° *Propriétés apparentes.* — Gaz incolore, presque inodore, insipide.

Stable; neutre.

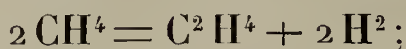
Combustible avec flamme peu éclairante, jaunâtre; formation d'eau et d'acide carbonique.

Non absorbable par les liqueurs acides ou alcalines. Très peu soluble dans l'eau.

La combustion incomplète du formène, comme celle de tous les carbures, produit de l'acétylène.

3° *Chaleur.* — Le formène, dirigé dans un tube rouge, fournit de

l'hydrogène, de l'acétylène, de l'éthylène, de l'éthane et des carbures plus condensés :


$$2\,CH^4 = C^2H^2 + 3\,H^2.$$

$$2\,CH^4 = C^2H^4 + 2\,H^2;$$

$$2\,CH^4 = C^2H^6 + H^2;$$

4° *Lumière.* — Sans action.

5° L'*étincelle* décompose le formène en acétylène et hydrogène, avec phénomènes ultimes d'équilibre.

6° *Réactions chimiques : oxygène.*

Formation d'eau et d'acide carbonique, par inflammation.

Le formène, mêlé de *chlore*, s'y combine lentement, sous l'influence de la lumière diffuse, avec produits de substitution et de gaz chlorhydrique.

Au contraire, si l'on enflamme le mélange ou si l'on fait agir la lumière solaire, il y a action brusque, combustion de l'hydrogène, avec formation de gaz chlorhydrique et de carbone libre :


$$CH^4 + 2\,Cl^2 = C + 4\,HCl.$$

Le formène ne donne pas de produits d'addition avec le chlore.

Le *brome* et l'*iode* ne l'altèrent pas à froid.

Il ne s'unit à froid ni à l'*acide sulfurique concentré,* ni aux *hydracides* (même en tube scellé); ni au *chlorure cuivreux,* acide ou ammoniacal. L'*acide nitrique fumant* ne l'attaque pas immédiatement à froid.

7° *Dosage.* — Par combustion.

Équation eudiométrique :


$$CH^4 + 2\,O^2 = CO^2 + 2\,H^2O.$$

1^{vol} de méthane exige 2^{vol} d'oxygène et forme 1^{vol} d'acide carbonique et 2^{vol} de vapeur d'eau.

§ 39. — Chlorure de méthyle ou éther méthylchlorhydrique.



$CH^3Cl = 50,5.$

Poids du litre à 0° et $0^m,760$: $2^g,269$.

Analyse spectrale sous la pression de $0^m,760$.

Raie rouge	6562 (H)
Raies jaunes	5634 (C)
	5584 (C)
	5539 (C)
	5443 (Cl)
	5426 (Cl)
	5391 (Cl)
Larges raies vertes	5215 (Cl)
Verte	5163 !! (Cl)
Violette vers	4798 (Cl)

Point d'ébullition : $-23°,7$ à $0^{mm},760$.

Gaz incolore, doué d'une odeur éthérée.

Stable, neutre;

Non absorbable par les alcalis concentrés. Peu soluble dans l'eau (4^{vol}). Plus soluble dans l'alcool (35^{vol}), ou dans l'acide acétique pur (40^{vol}).

Le chlorure de méthyle brûle avec une flamme fuligineuse, bordée de vert. Ce caractère de la flamme s'applique, en général, aux composés organiques chlorés.

La combustion totale donne naissance à de l'eau, à de l'acide chlorhydrique et à de l'acide carbonique, soit en théorie :



$$CH^3Cl + 3O = CO^2 + HCl + H^2O,$$

mais les rapports observés sont seulement approximatifs, surtout en ce qui touche HCl, condensable en partie par l'eau.

Le meilleur moyen pour constater la présence du chlore (ou du brome) dans un gaz carboné, consiste à le faire brûler, et à verser ensuite dans l'éprouvette de l'azotate d'argent acide. Si le gaz contient du chlore, il se produira un précipité blanc insoluble dans l'acide azotique même bouillant.

En fait il peut arriver qu'on obtienne un précipité blanc avec un

gaz non chloré, ni bromé: ce précipité résultant de la formation de l'acétylène, ou de l'acide cyanhydrique, pendant la combustion incomplète du gaz carboné; c'est-à-dire n'étant autre chose que l'acétylure d'argent, ou le cyanure d'argent. On peut d'autant mieux confondre ces précipités avec le chlorure d'argent, qu'ils sont assez difficilement solubles dans l'acide azotique étendu. Mais l'acide bouillant les détruit. Pour en éviter la formation, il convient d'ajouter d'avance à l'azotate d'argent une forte proportion d'acide azotique. L'azotate d'argent n'a d'ailleurs aucune action immédiate à froid sur le chlorure de méthyle lui-même.

Ces réactions sont communes à tous les gaz hydrocarbonés chlorés.

Le chlorure de méthyle est décomposable par l'étincelle en acétylène, carbone, gaz chlorhydrique.

La potasse aqueuse *étendue,* employée en tube scellé, le décompose lentement à 100°, avec formation d'alcool méthylique.

§ 39 *bis.*

Citons pour mémoire les vapeurs des composés suivants :

(I). Chlorure de méthylène : $CH^2Cl^2 = 85$.
Point d'ébullition : +41°,1.

(II). Chloroforme : $CHCl^3 = 120,5$.
Point d'ébullition : +60°,3.

(III). Formène perchloré : $CCl^4 = 154$.
Point d'ébullition : +76°,5.

(IV). Formène bromé (bromure de méthyle) $CH^3Br = 95$.
Bout à +4°,5.
Poids du litre : 4g,27 (réduit).
Par combustion ou action de l'étincelle, il y a mise en liberté de HBr et de Br.

(V). Formène iodé (iodure de méthyle) $CH^3I = 142$.
Bout à +42°,8.
Par combustion, ou action de l'étincelle, il y a mise en liberté de I.

§ 40. — Oxyde de méthyle ou éther diméthylique. $(CH^3)^2O = 46$.

Poids du litre à 0° et $0^m,760$: $2^g,067$.

Analyse spectrale sous la pression de $0^m,760$.

Décomposition dès les premières étincelles.

Raie rouge	6562 (H)
Raies jaunes encadrant une infinité de raies fines (C^2H^2)	5634 (C)
	5584 (C)
	5539 (C)
	5503
Vertes	5162!! (C)
	5124 (C)
Raies bleues violacées, peu visibles, difficiles à repérer	4741
	4732
	4701
	4683 (O?)

Gaz incolore, d'une odeur éthérée.

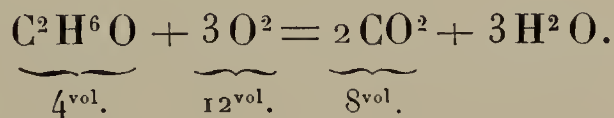
Très soluble dans l'eau (37^{vol}).

Il se dissout aussi abondamment dans l'alcool ordinaire, dans l'alcool méthylique, dans l'acide sulfurique (600^{vol}). Par addition immédiate d'eau, il se dégage de cette dernière solution, surtout à l'ébullition.

Il brûle avec une flamme pâle, analogue à celle de l'alcool.

Sa combustion dans l'eudiomètre a lieu suivant les rapports de volumes suivants :

$$\underbrace{C^2H^6O}_{4^{vol}} + \underbrace{3O^2}_{12^{vol}} = \underbrace{2CO^2}_{8^{vol}} + 3H^2O.$$



Pour le doser, on se servira : soit de la combustion eudiométrique, soit de la dissolution dans l'eau, ou dans l'alcool, ou dans l'acide sulfurique.

§ 41. — Nitrite de méthyle. $CH^3AzO^2 = 61$.

Point d'ébullition : $-12°$.

Gaz incolore.

Le gaz pur est explosif par l'action de la chaleur, ou de l'étincelle électrique.

En présence d'un excès d'oxygène, il fournit les produits suivants : acide carbonique, eau et vapeur nitreuse.



$$CH^3AzO^2 + \tfrac{1}{2}O = CO^2 + 1\tfrac{1}{2}H^2O\,Az.$$

La potasse aqueuse le décompose lentement en nitrite et alcool.

§ 41 *bis*. — Aldéhyde méthylique. $CH^2O = 30$.

Pour mémoire; ce corps gazeux se polymérise et par suite se condense presque immédiatement.

---

§ 42. — Formène fluoré. $CH^3F = 34$.

Poids du litre à 0° et $0^m,760$: $1^g,528$.

Gaz incolore, n'attaque pas le verre. 1^{vol} d'eau dissout $1^{vol},66$.

Sa combustion produit de l'acide carbonique, de l'eau et de l'acide fluorhydrique, qui attaque le verre.

Il existe plusieurs gaz formés par substitution du fluor à l'hydrogène dans le formène. Les plus hydrogénés brûlent avec une production de HF qui attaque le verre.

Ces composés sont presque insolubles dans l'eau; très lentement altérables par la potasse aqueuse; solubles et décomposables par la potasse alcoolique, avec régénération de fluorures alcalins et de composés oxydés.

On a signalé ainsi le *formène bifluoré* CH^2F^2; le *formène chlorofluoré* CH^2ClF; le *formène trifluoré* CHF^3 et le *fluorure de carbone* CF^4, tous gazeux.

---

§ 43. — Méthylamine. $CH^3(AzH^2) = 31$.

Poids du litre à 0° et $0^m,760$: $1^g,393$.

Analyse spectrale sous la pression $0^m,760$.

Décomposition dès les premières étincelles.

Bande rouge large		6562 (H)
Double raie fine, milieu		5934 (Az)
		5708
		5678 ! ! (Az)
		5665 (Az)
		5634 (C)
		5584 (C)
		5538 (C)
		5448
Vert bleuâtre		5163 (C)
		5148
Bande bleue, milieu	243.0 ! !	5000 ! ! ! (Az)

Dans le violet, série de petites raies peu visibles, difficiles à mesurer.

Point d'ébullition : — 2°,0.

Gaz incolore, à odeur désagréable qui rappelle celle du poisson en décomposition. Il est extrêmement soluble dans l'eau, qui en prend 1150 fois son volume à 12°. Il est inflammable et brûle avec une flamme livide.

A volume égal, il se combine à l'acide chlorhydrique et il produit d'abondantes fumées au contact de ce gaz.

Ses dissolutions dans l'eau et l'alcool sont très alcalines.

Sa dissolution précipite les solutions des sels métalliques, en formant des composés analogues aux sels ammoniacaux.

On distingue la méthylamine de l'ammoniaque par ces faits : elle précipite mais ne redissout pas les oxydes de nickel ou de cobalt; inversement, l'alumine, insoluble dans l'ammoniaque, est soluble dans la dissolution de méthylamine.

Le chlore détruit la méthylamine, avec formation de produits substitués.

Elle brûle en se combinant avec l'oxygène dans l'eudiomètre; mais la réaction s'effectue d'une façon incomplète, avec formation de nombreux produits accessoires. Elle ne peut être recommandée pour des

dosages exacts; mais elle distingue la méthylamine de l'ammoniaque, par la formation simultanée de l'acide carbonique et de l'azote.

La combustion incomplète de la méthylamine produit de l'acide cyanhydrique et de l'acétylène. De même l'action de la chaleur rouge et celle de l'étincelle.

Le chlorhydrate de méthylamine est très soluble dans l'alcool absolu et il est déliquescent : caractères qui le distinguent du chlorhydrate d'ammoniaque en permettant de les séparer.

Dosage. — En volume. Par titrage acide, à la façon de l'ammoniaque.

§ 44. — Alcalis analogues.

Ils sont susceptibles de manifester leurs éléments par combustion.

(I). Diméthylamine $(C^2H^3)^2HAz = 45$.
Point d'ébullition : + 8°.

(II). Triméthylamine $(C^3H^3)^3Az = 59$.
Point d'ébullition : + 9°,3.

(III). Éthylamine. $(C^2H^5)H^2Az = 45$.
Point d'ébullition : + 18°,5.
Poids du litre : 2g,022 (réduit).

(IV). Propylamine $(C^3H^7)H^2Az = 54$.
Point d'ébullition : + 49°,0.

§ 44 *bis*.

Méthylphosphine $CH^3P = 48$. — A rapprocher des corps précédents.

Poids du litre : 2g,157 (réduit). Bout à 25°. Propriétés alcalines. Incolore. Très peu soluble dans l'eau. Odeur désagréable. Se combine aux acides forts.

La combustion produit de l'acide carbonique, de l'eau et de l'acide phosphorique.

§ 44 *ter*. — Bortriméthyle. $(CH^3)^3B = 56$.

Poids du litre à 0° et 0m,760 : 2g,516. Gaz spontanément inflammable à l'air, avec flamme fuligineuse et formation d'acide carbonique, d'eau et d'acide borique. S'unit aux alcalis et aux gaz ammoniacaux.

§ 45. — Acétylène. $C^2H^2 = 26$.

1° *Données numériques.* — Poids du litre à 0° et $0^m,760$: $1^g,171$.

Analyse spectrale sous la pression de $0^m,760$.

Dépôt abondant de C dès les premières étincelles, qui gênent de plus en plus la vision du spectre.

Raie rouge..................................	6562 (H)
Jaunes, encadrant une infinité de petites raies..	5634 (C)
	5584 (C)
	5538
	5546
Vert....................................	5164 (C)
	5124 (C)
Bande bleue de H...........................	»

L'eau dissout 1,6 fois son volume d'acétylène, l'alcool 6 fois, etc.; très soluble dans l'acétone.

Gaz stable spontanément.

2° *Propriétés apparentes.* — Gaz incolore, à odeur faible, légèrement alliacée.

Non vénéneux quand il est pur (c'est-à-dire exempt de CyH, H^2S, PH^3).

Gaz neutre. Non absorbable par les alcalis concentrés.

Gaz inflammable; brûlant à l'air avec une flamme fuligineuse. Sa combustion régulière par une dose d'oxygène convenable produit une lumière éclatante.

L'acétylène comprimé à 2^{atm} ou davantage détone violemment par l'action d'un choc violent, tel que celui d'une amorce au fulminate de mercure. Il se sépare en hydrogène libre et carbone amorphe, avec flamme et chaleur.

3° *Chaleur.* — L'acétylène chauffé dans une cloche courbe vers 400° se condense peu à peu et d'une façon presque complète, en formant des polymères liquides,

Tels que le diacétylène, $2C^2H^2 = C^4H^4$, en petite quantité;

La benzine, $3C^2H^2 = C^6H^6$, produit principal, très abondant;

Le styrolène, $4C^2H^2 = C^8H^8$;

L'hydrure de naphtaline, $5C^2H^2 = C^{10}H^{10}$;

Et les hydrures, $C^{12}H^{12}$, $C^{14}H^{14}$, etc.

En même temps apparaissent en petites quantités des carbures cristallisés, dérivés du précédent par perte d'hydrogène, tels que :

La naphtaline, $C^{10}H^{8} = C^{10}H^{10} - H^{2}$,

L'anthracène, $C^{14}H^{10} = C^{14}H^{14} - 2H^{2}$, etc.

De là résultent de petites quantités d'hydrogène libre.

Parmi ces produits, la benzine est le plus caractéristique, en raison de sa transformation en nitrobenzine, aniline et matière colorante bleue (p. 178). Sa formation peut être constatée avec rigueur, même en opérant sur 2^{cm^3} à 3^{cm^3} d'acétylène.

Aux températures supérieures au rouge vif, même de courte durée, l'acétylène se décompose presque entièrement en carbone et hydrogène. Cependant il subsiste, même après une réaction d'une certaine durée, quelques centièmes de formène, produit par réaction secondaire.

4° *Lumière.* — Sans action sur l'acétylène pur.

Mais la lumière détermine instantanément l'explosion de ce gaz mêlé de chlore, la réaction étant plus brusque que celle de l'hydrogène.

5° *Électricité.* — L'étincelle électrique décompose partiellement l'acétylène en carbone et hydrogène, avec réversibilité. De là résulte un équilibre, tel que le mélange de 1 volume d'acétylène et 11 volumes d'hydrogène est à peu près indécomposable sous la pression ordinaire par l'étincelle. Mais la dose limite d'acétylène diminue, si la pression est moindre.

L'effluve électrique produit avec l'acétylène des polymères liquides, instables et explosifs, différents de ceux que développe la chaleur.

6° *Réactions chimiques : oxygène.* — L'oxygène et l'acétylène mélangés s'enflamment au contact d'un corps porté au rouge ou d'une étincelle. La température d'inflammation a lieu vers 450°. Elle est notamment plus basse qu'avec l'hydrogène ou les autres gaz hydrocarbonés (lesquels brûlent seulement vers 600°).

La température de la flamme de l'acétylène est beaucoup plus élevée (vers 3000°) que celle du gaz oxyhydrique.

La combustion totale dans l'eudiomètre exige pour 1 volume d'acétylène : 2,5 volumes d'oxygène et produit 2 volumes d'acide carbonique et 1 volume de vapeur d'eau,



$$C^{2}H^{2} + 2\tfrac{1}{2}O^{2} = 2CO^{2} + H^{2}O.$$

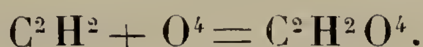
Les corps oxydants oxydent à froid l'acétylène.

L'acide chromique pur en solution étendue produit ainsi de l'*acide acétique*



$$C^2H^2 + H^2O + O = C^2H^4O^2.$$

Le permanganate de potasse, avec excès d'alcali, oxyde aussitôt l'acétylène, avec formation d'*oxalate de potassium*



$$C^2H^2 + O^4 = C^2H^2O^4.$$

L'*hydrogène* chauffé au rouge avec l'acétylène, ou mis en présence de ce corps et de la mousse de platine, le change d'abord en éthylène,



$$C^2H^2 + H^2 = C^2H^4,$$

et même en éthane, C^2H^6.

Ces réactions, lorsqu'elles sont opérées par la chaleur seule, sont réversibles avec équilibre.

La transformation de l'acétylène en éthylène a lieu aussi à froid avec l'acétylure cuivreux, en présence du zinc et de l'acide sulfurique étendu.

Le sulfate chromeux, additionné de AmCl et AzH^3 en excès, absorbe d'abord l'acétylène à froid : puis la liqueur dégage peu à peu de l'éthylène.

L'action explosive du *chlore* sous l'influence de la lumière



$$C^2H^2 + Cl^2 = C^2 + 2\,HCl$$

a été signalée plus haut.

Dans l'obscurité, il n'y a pas d'action. Mais, en modérant le phénomène, on peut obtenir un chlorure liquide $C^2H^2Cl^2$.

Le *brome* forme également deux bromures liquides, $C^2H^2Br^2$ et $C^2H^2Br^4$; l'absorption n'ayant pas toujours lieu, du premier coup, mais souvent après quelque délai et subitement.

Le potassium, chauffé dans une cloche courbe avec l'acétylène, prend feu. Il forme, suivant les conditions, les acétylures, C^2HK et C^2K^2, tous deux décomposables par l'eau, avec régénération de C^2H^2.

Le sodium agit de même, avec moins d'énergie.

Les *hydracides gazeux*, ou en solutions très concentrées, se combinent graduellement à l'acétylène à la température ordinaire, en formant deux composés successifs $C^2H^2.HR$ et $C^2H^2.2\,HR$. Le premier chlorhydrate est gazeux.

L'action est surtout rapide avec l'acide iodhydrique, qui forme deux iodhydrates liquides.

L'acide sulfurique concentré absorbe peu à peu l'acétylène, — sur-

tout avec le concours d'une agitation prolongée, — en formant divers composés vinyliques et acétylsulfuriques.

L'acide sulfurique fumant agit plus rapidement.

L'acide azotique concentré (non fumant) n'agit pas instantanément sur l'acétylène (p. 180); mais, si l'on prolonge le contact, il l'oxyde peu à peu.

Les sels de cuivre (protosels), de mercure, d'argent, sont susceptibles de former avec l'acétylène des composés métalliques (acétylures) explosifs et leurs dérivés oxygénés, chlorures, etc.

L'acétylène est absorbé en forte proportion par le chlorure cuivreux acide, qui le redégage à l'ébullition;

Il est aussi absorbé par le chlorure cuivreux ammoniacal, qui le précipite sous forme d'un acétylure cuivreux rouge; la réaction est extrêmement sensible;

L'acétylène est absorbé par l'azotate d'argent ammoniacal, ou même neutre, lequel forme de l'oxyde d'argentacétyle, ou son azotate, corps extrêmement explosif;

Les acétylures sont décomposés par HCl concentré, avec reproduction d'acétylène (renfermant un peu de chlorhydrate gazeux, $C^2H^2 . HCl$).

§ 45 *bis*. — Acétylène monochloré. $C^2HCl = 60,5$.

Poids du litre : $2^g,808$ à $0°$ et $0^m,760$.

Gaz spontanément inflammable au contact de l'air.

Équation eudiométrique (approximative) :



$$C^2HCl + 2O^2 = 2CO^2 + HCl.$$

---

§ 46. — Éthylène. $C^2H^4 = 16$.

1° *Données numériques.* — Poids du litre : 1g,258 à 0° et 0m,760.

Analyse spectrale. — Comme l'acétylène.

Point d'ébullition : — 102°,0.
Solubilité (coeff.) eau :

0°...	0,257	10°...	0,184	15°...	0,161	20°...	0,149

Solubilité (coeff.) alcool :

0°...	3,595	10°...	3,086	15°...	2,882	20°...	2,713

2° *Propriétés apparentes.* — Gaz incolore, insipide, à odeur légèrement alliacée.

Neutre; stable.

Inflammable, avec flamme blanche et éclairante; production d'eau et d'acide carbonique. Sa combustion incomplète produit de l'acétylène C^2H^2.

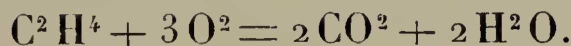
Peu soluble dans l'eau, mais absorbable par les solutions alcalines ou acides étendues.

3° *Chaleur.* — La chaleur rouge le décompose, en formant d'abord de l'acétylène et de l'hydrogène (accompagnés des dérivés de l'acétylène, benzine, styrolène, naphtaline, etc.), puis du formène, et finalement du carbone et de l'hydrogène.

4° *Lumière.* — Sans action.

5° *L'étincelle électrique* le change en acétylène et hydrogène, avec dépôt de carbone.

6° *Réactions chimiques : Oxygène.* — L'éthylène mêlé avec 3 fois son volume d'oxygène, puis soumis à l'action de la flamme ou de l'étincelle électrique, détone en



$$C^2H^4 + 3O^2 = 2CO^2 + 2H^2O.$$

1 volume d'éthylène exige 3 volumes d'oxygène, et il produit 2 volumes d'acide carbonique et 2 volumes de vapeur d'eau.

L'acide chromique pur change l'éthylène pur en *aldéhyde* vers 120°,



$$C^2H^4 + O = C^2H^4O;$$

puis en *acide acétique,* $C^2H^4O^2$.

Le permanganate de potasse avec excès d'alcali forme de l'*acide oxalique*.

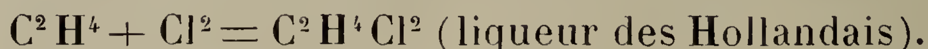
Hydrogène. — Chauffé avec précaution avec l'hydrogène dans une cloche courbe, l'éthylène s'y unit peu à peu à volumes égaux :



$$C^2H^4 + H^2 = C^2H^6,$$

réaction limitée et réversible.

Chlore. — L'éthylène se combine peu à peu au chlore, à volumes égaux :



$$C^2H^4 + Cl^2 = C^2H^4Cl^2 \text{ (liqueur des Hollandais).}$$

Le mélange d'éthylène et de chlore, enflammé par une allumette, dépose du carbone



$$C^2H^4 + 2\,Cl^2 = C^2 + 4\,HCl.$$

Le *brome* liquide absorbe rapidement l'éthylène, en formant un bromure liquide, $C^2H^4Br^2$.

Hydracides. — L'éthylène, chauffé en tubes scellés à 100°, avec les gaz chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, forme régulièrement des éthers



$$C^2H^4.HCl; \quad C^2H^4.HBr; \quad C^2H^4.HI.$$

L'éthylène, mis en présence de l'acide sulfurique concentré, semble d'abord sans action (à moins qu'il ne renferme de la vapeur d'éther, dont la présence est ordinaire).

Cependant cet acide, soumis à une agitation violente et prolongée avec l'éthylène pur, en présence du mercure, l'absorbe peu à peu. Au bout d'une demi-heure, on obtient un liquide qui, distillé avec une grande quantité d'eau, fournit de l'alcool $C^2H^4.H^2O$.

L'acide sulfurique fumant absorbe rapidement l'éthylène, en formant de l'acide iséthionique, *lequel ne régénère pas d'alcool.*

Le chlorure cuivreux acide ou ammoniacal absorbe l'éthylène; moins facilement que l'acétylène et sans former de précipité.

§ 46 *bis*.

(I). Éthylène chloré $C^2H^3Cl = 62{,}5$.

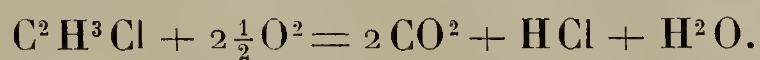
Poids du litre : 2g,718 à 0° et 0m,760.

Point d'ébullition : vers −18°.

Gaz incolore, odeur éthérée, peu soluble dans l'eau. Très soluble dans l'alcool.

Brûle avec flamme verte et formation d'acides chlorhydrique et carbonique.

S'unit au chlore et au brome. Équation eudiométrique (approximative) :



$$C^2H^3Cl + 2\tfrac{1}{2}O^2 = 2CO^2 + HCl + H^2O.$$

(II). Éthylène bromé $C^2H^3Br = 107$.

Bout à $+16^o$.

Réactions analogues au corps précédent.

---

§ 47. — Composés éthyliques oxygénés.

(I). Oxyde d'éthylène (éther glycolique) $C^2H^4O = 44$.

Poids du litre : 1g,18 (réduit).

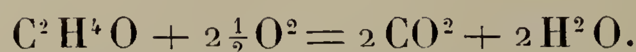
Point d'ébullition : + 13°,5.

Miscible à l'eau et à l'alcool en toutes proportions.

S'unit directement aux acides et au brome.

Précipite la magnésie du chlorure de magnésium.

Combustion :



$$C^2H^4O + 2\tfrac{1}{2}O^2 = 2CO^2 + 2H^2O.$$

(II). Aldéhyde éthylique $C^2H^4O = 44$. Pour mémoire.

Point d'ébullition : + 20°,8.

Absorbable par l'eau et par le brome. Altérable par la potasse, qui le change en produits résineux bruns. Réduit l'azotate d'argent ammoniacal.

Combustion, comme le précédent.

L'aldéhyde anhydre forme avec le gaz ammoniac, pur ou dissous dans l'éther, un composé cristallisé, $C^2H^4O.AzH^3$, caractéristique.

§ 47 *bis*.

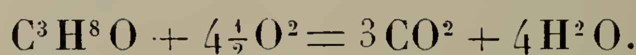
(I). Éther méthyléthylique $CH^3(C^2H^5)O = 60$.

Point d'ébullition : + 10°,8.

Propriétés analogues à l'éther diméthylique (p. 355) et à l'éther diéthylique.

Absorbable par l'eau, par le brome, par l'acide sulfurique concentré.

Combustion par l'oxygène :



$$C^3H^8O + 4\tfrac{1}{2}O^2 = 3CO^2 + 4H^2O.$$

(II). Éther ordinaire ou *diéthylique* $(C^2H^5)^2O = 74$.

Point d'ébullition : + 35°.

Vapeur insoluble dans l'eau.

Absorbé par l'acide sulfurique concentré, avec formation d'acide éthylsulfurique. Ne se combine pas au brome immédiatement, mais s'y dissout, et réciproquement.

Combustion par l'oxygène :



$$C^4H^{10}O + 6O^2 = 4CO^2 + 5H^2O.$$

(III). Divers composés volatils renferment 2 ou 3 atomes de carbone, unis avec de l'hydrogène et 1 atome d'oxygène. Pour mémoire.

§ 48. — Éthane (Hydrure d'éthyle). $C^2H^6 = 30$.

Poids du litre : 1g,348 à 0° et 0m,760.

Analyse spectrale : comme l'éthylène et l'acétylène.

Solubilité (coeff.), eau :

0°..... 0,087 10°.... 0,060 15°.... 0,051 20°.... 0,045

Solubilité dans l'alcool : 1 volume dissout $1\frac{1}{2}$ volume environ.
Gaz incolore. Odeur éthérée.
Stable. Neutre.
Brûle avec une flamme éclairante. Très peu soluble dans l'eau et dans les solutions acides ou alcalines.

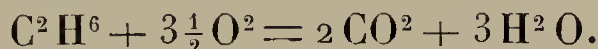
Chaleur. — Chauffé dans une cloche courbe, l'éthane est décomposé partiellement en hydrogène et éthylène, avec réversibilité.

Dirigé à travers un tube rouge, il forme de l'éthylène, de l'acétylène, de l'hydrogène; puis du formène. Si la température est plus élevée et plus prolongée, on obtient du carbone et les produits de condensation de l'acétylène.

Électricité. — Formation d'acétylène et d'hydrogène.

Lumière. — Sans action.

Actions chimiques. — 1 volume d'éthane et 1 volume d'oxygène détonent sous l'influence de l'étincelle ou d'une flamme, en produisant de l'eau et de l'acide carbonique



$$C^2H^6 + 3\frac{1}{2}O^2 = 2CO^2 + 3H^2O.$$

La combustion incomplète fournit de l'acétylène.

Le chlore, sous l'influence d'une lumière modérée, développe des produits de substitution, sans addition.

L'éthane n'est absorbé à froid, ni par le brome; ni par l'acide sulfurique concentré ou fumant; ni par l'acide azotique, même fumant; ni par les hydracides concentrés; ni par les solutions de chlorure cuivreux.

Réactions générales analogues à celles du formène.

§ 48 *bis*. — Dérivés éthyliques divers.

(I). Éthane chloré (éther chlorhydrique, ou *chlorure d'éthyle*) C^2H^5Cl.
Point d'ébullition : $+12°,5$.
Poids du litre (gaz réduit) : $2^g,899$.
Incolore. Odeur éthérée. Très peu soluble dans l'eau. Très soluble dans l'alcool. Non absorbable par les solutions étendues acides ou alcalines.
Brûle avec une flamme verte et production d'acide chlorhydrique fumant.
Il n'est pas absorbable immédiatement par l'acide sulfurique concentré, qui le détruit pourtant peu à peu.
Absorbé par le brome.

(II). Bromure d'éthyle, C^2H^5Br. Bout à $+38°,4$.

(III). Éthane fluoré, $C^2H^5F = 48$.

Gaz liquéfiable à $-32°$. Brûle avec une flamme bleue. L'eau en absorbe deux fois son volume. Très soluble dans l'alcool absolu. L'iodure d'éthyle absorbe quinze fois son volume.

---

§ 49. — Nitrite d'éthyle. $C^2H^5(AzO^2)$.

Bout à + 17°.
Soluble dans l'eau. Détruit par SO^4H^2 et par Br.
Peu à peu décomposable par les alcalis, en alcool et acide nitreux.

§ 50. — Propane (Hydrure de propyle). $C^3H^8 = 44$.

Poids du litre : $1^g,978$ à $0°$ et $0^m,760$.

Point d'ébullition : $-17°$ environ, à $0^m,760$.

Solubilité dans l'alcool : 6 volumes environ.

Gaz incolore. Odeur éthérée.

Stable. Neutre.

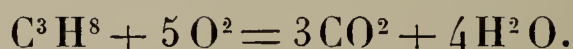
Presque insoluble dans l'eau et dans les solutions étendues d'acides ou d'alcalis.

Inaltérable par la lumière.

Combustible, avec une flamme très éclairante.

Non attaqué par l'acide sulfurique concentré, par l'acide azotique froid, par les hydracides gazeux ou en solutions concentrées, ni par le brome.

Mêlé avec 5 fois son volume d'oxygène, détone par l'étincelle électrique, en formant 3 volumes d'acide carbonique.



$$C^3H^8 + 5O^2 = 3CO^2 + 4H^2O.$$

Propriétés générales analogues à celles du formène et de l'éthane.

§ 50 *bis*.

(I). Propane chloré normal et iso. — C^3H^7Cl. — Liquides.

(II). Propane fluoré normal et iso. — C^3H^7F. — Gaz.

§ 51. — Propylène. $C^3H^6 = 42$.

Poids du litre : 1g,887 à 0° et 0m,760.

Point d'ébullition : —93° à 0m,760.

Solubilité dans l'eau : à 15°, 0,21.

Solubilité dans l'alcool : 12 à 13 volumes.

Gaz incolore. Odeur éthérée et alliacée.

Stable et neutre.

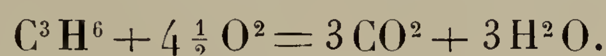
Brûle avec flamme éclairante un peu fuligineuse. Non absorbé par les solutions étendues d'acides ou d'alcalis.

L'acide sulfurique concentré en absorbe rapidement environ 470 volumes : la liqueur étendue d'eau régénère de l'alcool isopropylique. Se combine immédiatement au chlore et au brome.

Oxydé par l'acide chromique, fournit *à la fois de l'acétone et de l'acide propionique.*

Se combine rapidement avec l'acide iodhydrique très concentré, en formant un iodhydrate liquide; plus lentement avec l'acide bromhydrique, et plus lentement encore avec HCl.

Mêlé avec $4\frac{1}{2}$ volumes d'oxygène, le propylène détone par l'étincelle, en produisant trois fois son volume d'acide carbonique :



$$C^3H^6 + 4\tfrac{1}{2}\,O^2 = 3\,CO^2 + 3\,H^2O.$$

§ 51 *bis*.

Propylène chloré et isomères, C^3H^5Cl normal. — Bout vers 35°.

Isomères (Propylène isochloré)..	+ 33°
Acétone chlorhydrique	+ 23
Chlorure d'allyle................	+ 45
Triméthylène chloré	+ 43

§ 52. — Triméthylène. $C^3H^6 = 42$.

Gaz isomère du propylène, dont il se distingue par un excès d'énergie emmagasinée, c'est-à-dire par une chaleur de combustion plus forte [1]. Propriétés analogues. Absorbable beaucoup plus lentement par le brome; et un peu plus lentement par l'acide sulfurique (480 volumes). Le triméthylène forme des composés isomériques avec ceux du propylène et également saturés; un peu moins volatils.

Le triméthylène est stable à la température ordinaire.

Vers 550° il se change peu à peu en propylène.

Les chlorures métalliques produisent lentement la même transformation, même à froid.

---

[1] Berthelot, *Les carbures d'hydrogène*, t. III, p. 405 et suivantes.

§ 53. — ALLYLÈNE. $C^3H^4 = 40$.

Deux isomères.

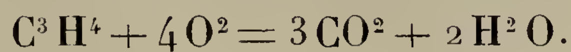
Poids du litre : $1^{g},798$ à 0° et $0^{m},760$.

Propriétés analogues au propylène. Absorbable immédiatement par le brome et par l'acide sulfurique concentré.

L'un des isomères précipite en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal.

L'allylénure cuivreux demeure dissous, s'il y a un excès notable de chlorhydrate d'ammoniaque dans le réactif.

Combustion :



$$C^3H^4 + 4O^2 = 3CO^2 + 2H^2O.$$

---

§ 54. — Butane et isomères. $C^4H^{10} = 58$.

Poids du litre : 2g,605 à 0° et 0m,760.

Butane normal point d'ébullition.......	+ 1°
Butane secondaire....................	−17°

Solubilité (coeff.), eau :

0°.... 0,0315 10°... 0,0235 15°... 0,0215 20°... 0,0206

Alcool dissout 18 volumes.

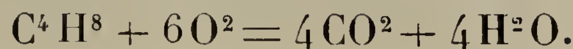
Propriétés générales analogues à celles du formène et du propane.

§ 55. — Butylène et isomères. $C^4H^8 = 56$.

Normal : Point d'ébullition : — 5°.
Diméthyléthylène symétrique : + 1°.
Isobutylène : — 6°.
Poids du litre : 2g,516 à 0° et 0m,760.
Propriétés analogues au propylène.

Ces gaz se combinent de même avec l'acide sulfurique, le brome, les hydracides, etc.

1 volume de C^4H^8, mêlé avec 6 volumes d'oxygène, détone par l'étincelle, en formant 4 volumes d'acide carbonique :



$$C^4H^8 + 6O^2 = 4CO^2 + 4H^2O.$$

§ 55 *bis*. — Crotonylène et isomères. $C^4H^6 = 54$.

Point d'ébullition : de +14° à +28° suivant les isomères.
Poids du litre : 2g,428 (réduit).
Combustion :



$$C^4H^6 + 5\tfrac{1}{2}O^2 = 4CO^2 + 3H^2O.$$

§ 55 *ter*. — Diacétylène. $C^4H^4 = 52$ (1).

Poids du litre : 2g,338 (gaz réduit).

Liquide très volatil, dont la vapeur est absorbable par le brome, par SO^4H^2, etc.

Combustion :



$$C^4H^4 + 5O^2 = 4CO^2 + 2H^2O.$$

(1) Berthelot, *Les carbures d'hydrogène*, t. I, p. 86.

§ 56. — Carbures a 5 atomes de carbone.

Liquides volatils.

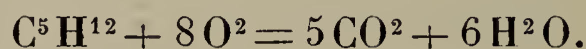
(I). Pentane et isomères, $C^5H^{12} = 72$.

Point d'ébullition.

Primaire	$+36^{\circ}$
Secondaire (iso)	$+31$
Tertiaire	$+9,5$

Carbures saturés, neutres, non attaqués à froid par l'acide sulfurique, par le brome, par l'acide azotique, par les hydracides.

Combustion :



$$C^5H^{12} + 8O^2 = 5CO^2 + 6H^2O.$$

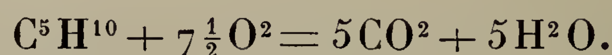
1 volume de vapeur exige 8 volumes d'oxygène et produit 5 volumes de CO^2.

Propriétés analogues au formène.

(II). Pentène, Amylène, $C^5H^{10} = 70$, et isomères.

Point d'ébullition, variant de 40° à 21°.

Réactions analogues au butylène.

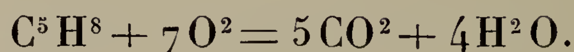


$$C^5H^{10} + 7\tfrac{1}{2}O^2 = 5CO^2 + 5H^2O.$$

Il existe des isomères cycliques, ne se combinant pas au brome.

(III). Pentine et isomères, $C^5H^8 = 70$. Liquides volatils.

Combustion :



$$C^5H^8 + 7O^2 = 5CO^2 + 4H^2O.$$

§ 57. — Carbures a 6 atomes de carbone.

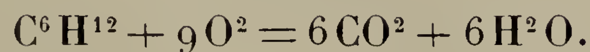
Liquides volatils :

(I). Hexane normal, $C^6H^{14} = 86$ et isomères.
Point d'ébullition : 68°.
Autres, de + 45° à + 68°.
Vapeurs non attaquées à froid par le brome, l'acide sulfurique concentré, l'acide azotique fumant, les hydracides, etc.



$$C^6H^{14} + 9\tfrac{1}{2}O^2 = 6CO^2 + 7H^2O.$$

(II). Hexène, $C^6H^{12} = 84$ et isomères :



$$C^6H^{12} + 9O^2 = 6CO^2 + 6H^2O.$$

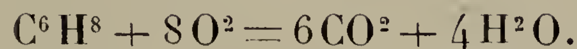
Il existe avec cette formule des carbures non saturés, absorbables par Br, SO^4H^2, les hydracides, et des carbures cycliques plus stables.

(III). Carbures $C^6H^{10} = 82$:



$$C^6H^{10} + 8\tfrac{1}{2}O^2 = 6CO^2 + 5H^2O.$$

(IV). Carbures $C^6H^8 = 80$:



$$C^6H^8 + 8O^2 = 6CO^2 + 4H^2O.$$

§ 58. — Carbures $C^6H^6 = 78$ (Benzine).

Parmi les nombreux carbures isomères, susceptibles de divers degrés de saturation qui répondent à cette formule, on citera seulement la benzine, carbure cyclique, dont la vapeur se produit dans une multitude de réactions pyrogénées; elle peut être caractérisée et dosée par les méthodes gazométriques.

Sa tension de vapeur est de $0^m,075$ à 20°, soit un dixième de la pression normale.

Vapeur incolore, à odeur spéciale.

Neutre et stable.

Inflammable, avec flamme fuligineuse.

L'acide sulfurique concentré semble d'abord sans action. Cependant il absorbe peu à peu la benzine en formant un acide conjugué, non dédoublable par hydratation. Mais les sels de cet acide sont décomposés par distillation avec un alcali fixe et ils produisent ainsi du phénol C^6H^6O.

Le chlore forme un hexachlorure, $C^6H^6Cl^6$, cristallisé, et des produits de substitution.

Le brome l'absorbe et s'y combine peu à peu, en formant un hexabromure cristallisé et des produits de substitution.

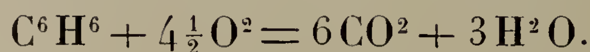
Les hydracides concentrés sont sans action à froid.

A de hautes températures et surtout vers 300°, l'acide iodhydrique en solution aqueuse saturée à froid est décomposé par la benzine, en formant des hydrures, tels que C^6H^8, C^6H^{14}, C^6H^{12} et plus difficilement C^6H^{14}, suivant la température, les proportions relatives et la durée de la réaction.

L'acide azotique ordinaire dissout la benzine à froid, en formant de la nitrobenzine $C^6H^5AzO^2$, liquide précipitable par l'eau, doué d'une forte odeur d'amandes amères et transformable en aniline et matière colorante bleue (p. 178).

Si l'acide azotique est en excès, on obtient un mélange contenant de la binitrobenzine $C^6H^4(AzO^2)^2$ cristallisée. Ces réactions sont d'une extrême sensibilité.

La vapeur de la benzine, mêlée d'oxygène à la température ordinaire, détone par l'étincelle, à la façon d'un gaz permanent,



$$C^6H^6 + 4\tfrac{1}{2}O^2 = 6CO^2 + 3H^2O.$$

Observons d'ailleurs que le mélange d'oxygène et de vapeur de benzine, dans ces proportions, répond à peu près à la tension maxima de

la benzine à 20°. Il suffit donc, à 15°, d'ajouter un excès d'oxygène peu considérable (un tiers à un quart environ) pour opérer sur un mélange gazeux parfaitement explosif.

On peut aussi doser la benzine par l'acide azotique fumant, sur la cuve à eau, avec certaines précautions particulières : l'expérience est très délicate. Elle a été décrite plus haut (p. 180).

On vient de voir que les carbures renfermant au plus 6 atomes de carbone dans leur molécule possèdent une tension de vapeur telle qu'ils peuvent être mélangés avec l'oxygène, à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique, dans les proportions convenables pour détoner et brûler complètement. Cette propriété autorise et oblige même à traiter leur mélange avec les gaz proprement dits comme un ensemble de gaz, dans les absorptions et combustions eudiométriques.

De telles analyses ont donc, à l'égard de semblables carbures, la même valeur scientifique que les analyses pondérales. Elles offrent l'avantage d'indiquer la condensation moléculaire et la formule des réactions.

Cependant, pour les composés de formules plus compliquées, la tension de vapeur devient trop faible pour se prêter aux mêmes épreuves et offrir les mêmes garanties. C'est pourquoi nous arrêterons ici la liste des carbures susceptibles d'être étudiés et dosés par les méthodes de l'analyse gazeuse.

LIVRE CINQUIÈME.

RECONNAISSANCE ET DOSAGE DES GAZ ISOLÉS ET DES MÉLANGES.

LIVRE CINQUIÈME.

RECONNAISSANCE ET DOSAGE DES GAZ ISOLÉS ET DES MÉLANGES.

Dans le Livre V on décrira les méthodes destinées à reconnaître l'existence soit d'un gaz isolé, soit d'un mélange de plusieurs gaz.

Les *procédés qualitatifs* relatifs à un gaz isolé sont exposés dans le Chapitre Ier;

Les *procédés qualitatifs* relatifs à un mélange, dans le Chapitre II.

Les *méthodes quantitatives* de *dosage volumétrique,* soit par *absorption,* soit par *combustion,* — ces deux ordres de méthodes étant employés séparément ou simultanément — font l'objet du Chapitre III.

CHAPITRE PREMIER.

RECONNAISSANCE D'UN GAZ ISOLÉ.

On constate d'abord, par des essais immédiats et sommaires, les propriétés suivantes :

1° Couleur;
2° Odeur (sur une bulle, avec précaution);
3° Fumées à l'air humide;
4° Inflammabilité spontanée à l'air;
5° Réaction sur le papier de tournesol sensible;
6° Inflammabilité au contact d'un corps en ignition;
7° Action de l'eau;
8° Action d'une étincelle électrique, ou d'une série d'étincelles.

Puis on procède aux réactions chimiques proprement dites :

9° Stabilité spontanée;
10° Action de l'oxygène, sans combustion vive;
11° Action du chlore;
12° Action du brome;
13° Action des acides concentrés : acide sulfurique, azotique, etc.;
14° Action des alcalis, particulièrement de la potasse humectée superficiellement, de l'eau de chaux et de l'ammoniaque gazeuse et dissoute.
15° Action des réactifs spéciaux, absorbants ou autres.

On termine par les dosages.

Pour rechercher le nom du gaz, on coordonne les essais, conformément à une marche systématique, indiquée par le Tableau synoptique suivant (p. 388-389) et développée dans les explications spéciales.

Voici ces explications, destinées à préciser l'emploi de ce Tableau :

I. Couleur.

Gaz { coloré............ / incolore..........	Tous les gaz colorés attaquent le mercure et ils sont absorbés par les alcalis, sauf l'ozone; tous détruisent l'indigo (1 à 6).
1. Couleur jaune : *Fluor* F..	Attaque le verre, décompose l'eau. Précipite l'eau de chaux. Ne précipite pas les sels d'argent.
2. Jaune orangé : *Oxydes du chlore* (Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2)....	Explosifs par l'étincelle, en produisant Cl et O. Ne précipitent pas l'eau de chaux. Précipitent l'azotate d'argent. Leur pouvoir décolorant surpasse celui du chlore qui entre dans leur composition (dosable sous forme de AgCl).
3. Jaune verdâtre : *Chlore*, Cl.	Inaltérable par l'étincelle. Précipite l'azotate d'argent.
4. Rouge : *Vapeur*, Br.....	Vapeur transformable en bromure d'argent.
5. Rouge : *Gaz hypoazotique*.	AzO^2 ne précipite pas les sels d'argent. Réaction rose sur $SO^4Fe + SO^4H^2$. Plusieurs oxychlorures de l'azote sont aussi colorés en rouge.
6. Bleu (sous une grande épaisseur) : *Ozone*...........	Ne précipite pas l'azotate d'argent acidulé. Décompose l'iodure de potassium, etc. Traité par l'éther anhydre, puis par l'eau, fournit de l'eau oxygénée, qui colore en bleu les solutions d'acide chromique libre.

II. Gaz incolores. — Odeur.

Pour mémoire.

Un certain nombre de gaz possèdent des *odeurs* caractéristiques; mais ce caractère, précieux d'ailleurs, fournit seulement des indications subjectives.

Tableau indiquant la marche systém

Gaz
- I. Colorés ....
- II. Incolores.
  - III. Altérables immédiatement à l'air
    - avec flamme (pour mémoire).
    - sans flamme, avec vapeur rouge..........
  - IV. Non altérables immédiatement à l'air. Neutralité :
    - 1re *famille.* — Gaz alcalins, combustibles
      - en formant de l'eau, sans CO^2.....
      - en formant CO^2.................
    - 2e *famille.* — Gaz acides et analogues (absorbables par KOH).
      - Fumants à l'air........... 1er *gr*
      - Gaz non fumants..........
        - 2e *gr* tibl
        - 3e *g.* (pu élec
    - 3e *famille.* — Gaz neutres.
      - Non combustibles.......... 1er tioi tric
      - Combustibles..............
        - 2e *g.* (pı
        - 3e *g*

l'analyse qualitative des gaz isolés.

....				1 à 6
....				7
....				8
....				9
....	1re *subdivision.* — Gaz fluorés et borés			10 à 14
	2e *subdivision.* — Hydracides proprement dits			15 à 17
Non combus-	1re *subdivision.* — Attaquent le mercure et colorent SO^4Fe (pour mémoire).			
	2e *subdivision.* — N'attaquent pas Hg, ne colorent pas SO^4Fe.	Produisent SO^4H^2		18
		Ne produisent ni SO^4H^2, ni HCl		19
		Produisent HCl		20 à 21
Combustibles de l'étincelle	1re *subdivision.* — Absence de H			22 et 23
	2e *subdivision.* — Présence de H			24 à 28
– (Puis ac- incelle élec-	Non comburants			29
	Comburants			30 à 33
Non carbonés le l'étincelle).	Nulle			34
	Régénération d'éléments solides			35 à 38
Carbonés.	1re *subdivision.* — Exempts d'hydrogène			39 à 41
	2e *subdivision.* — Gaz hydrocarbonés.	1re *section.* — Carbures saturés ou limites et corps dérivés.	(*a*) Dérivés méthyliques	42 à 51
			(*b*) Dérivés de l'éthane	52 à 54
			(*c*) Dérivés de carbures supérieurs	55 à 58
		2e *section.* — Carbures incomplets du premier ordre		59 à 64
		3e *section.* — Carbures incomplets du second ordre		65 à 69
		4e *section.* — Carbures cycliques		70

III. Gaz incolores, altérables immédiatement a l'air.

Deux modes de réaction :

1° *Inflammation spontanée au contact de l'air* : Pour mémoire.

Cette réaction est observable, dans certaines conditions, avec l'hydrogène phosphoré, les phosphines hydrocarburées, l'hydrogène silicé, l'acétylène chloré, l'acétylène bromé, le bortriméthyle.

2° *Transformation immédiate en vapeur rouge* au contact de l'air, sans inflammation. Tel est le gaz suivant :

7. *Bioxyde d'azote,* AzO.

Il forme ainsi du gaz hypoazotique



$$AzO + O = AzO^2.$$

Ce dernier gaz est susceptible de colorer en rose, à froid, un mélange de sulfate ferreux pulvérisé et d'acide sulfurique concentré.

Le bioxyde d'azote est absorbable par une solution de sulfate ferreux.

Au contact de l'air, il forme une vapeur acide, absorbable par les alcalis, en produisant des azotites et des azotates, AzO^2M et AzO^3M.

IV. Gaz incolores, non altérables immédiatement a l'air.

Recherche de la neutralité. — Cette recherche a lieu au moyen du papier de tournesol humide : le papier rouge bleuissant par les gaz alcalins et le papier rouge rougissant par les gaz acides.

Certains de ces derniers n'exercent qu'une action faible sur le tournesol; mais ils sont absorbés immédiatement par un fragment de potasse légèrement humecté.

Les réactions de neutralité conduisent à partager les gaz incolores en trois familles, savoir :

1re *famille.* — **Gaz alcalins** : *Absorbables par les acides* concentrés, ou étendus; combinables au gaz chlorhydrique, à volumes égaux, en formant des sels cristallisés. Non absorbables par la potasse légèrement humectée.

2e *famille.* — **Gaz acides** : *Absorbables par les alcalis* humectés, ou

dissous dans l'eau. La plupart rougissent énergiquement le tournesol; quelques-uns faiblement, d'autres pas du tout.

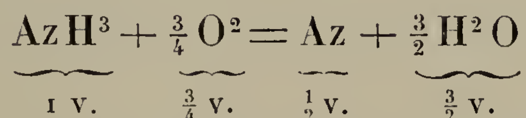
3e *famille.* — **Gaz neutres,** sans action sur le tournesol et *non absorbables par les alcalis, ni,* pour la plupart, *par les acides* étendus d'eau. Observons ici que plusieurs gaz neutres sont détruits par les acides concentrés, et que certains gaz neutres sont fort solubles dans l'eau pure et dans les dissolutions étendues d'acides ou d'alcalis, en raison de l'eau que celles-ci renferment.

IV. — Première famille : gaz alcalins.

Ces gaz sont combustibles. On peut envisager deux groupes, suivant la nature des produits de la combustion.

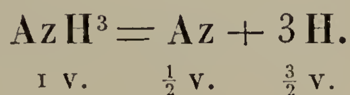
1° La combustion produit de l'eau, sans acide carbonique (reconnaissable par l'eau de chaux), ni autre. Ce sont les suivants :

8. *Gaz ammoniac,* AzH^3.



$$\underbrace{AzH^3}_{1\ v.} + \underbrace{\tfrac{3}{4}O^2}_{\frac{3}{4}\ v.} = \underbrace{Az}_{\frac{1}{2}\ v.} + \underbrace{\tfrac{3}{2}H^2O}_{\frac{3}{2}\ v.}$$

Une série d'étincelles électriques décompose ce gaz en azote et hydrogène :



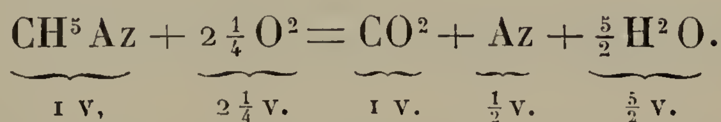
$$\underset{1\ v.}{AzH^3} = \underset{\frac{1}{2}\ v.}{Az} + \underset{\frac{3}{2}\ v.}{3H.}$$

Son chlorhydrate est presque insoluble dans l'alcool absolu; il n'est pas déliquescent.

2° La combustion produit de l'eau et de l'acide carbonique :

9. *Méthylamine,* CH^5Az (et analogues).

On distingue les bases contenant 1, 2, 3, etc. atomes de carbone, suivant que la combustion d'un volume de ces gaz dans l'eudiomètre produit 1, 2, 3 volumes de CO^2.



$$\underbrace{CH^5Az}_{1\ v.} + \underbrace{2\tfrac{1}{4}O^2}_{2\frac{1}{4}\ v.} = \underbrace{CO^2}_{1\ v.} + \underbrace{Az}_{\frac{1}{2}\ v.} + \underbrace{\tfrac{5}{2}H^2O.}_{\frac{5}{2}\ v.}$$

Une série d'étincelles électriques décompose les alcalis hydrocarburés, avec formation d'acétylène et d'acide cyanhydrique.

De même leur combustion incomplète à l'air.

Leurs chlorhydrates sont déliquescents et solubles dans l'alcool absolu.

IV. — Deuxième famille : gaz acides et analogues.

Ces gaz sont absorbables par la potasse humectée à sa surface.

La plupart rougissent le tournesol. Nous les partagerons en trois groupes, savoir :

1° *Gaz fumants à l'air*, c'est-à-dire formant avec la vapeur d'eau atmosphérique des combinaisons liquides, ou solides. Ces gaz sont très solubles dans l'eau. Ils ne sont ni combustibles, ni inflammables.

Ils sont absorbables par les cristaux (hydratés) de sels inoxydables, tels que le borax ou spécialement le sulfate de soude.

Ce groupe comprend des hydracides, des chlorures acides et des fluorures acides.

2° *Gaz non fumants à l'air, ni combustibles, ni inflammables.* Absorbables par la potasse humectée. Ces gaz sont, pour la plupart, oxygénés. Ils comprennent des acides forts, des acides faibles et des chlorures acides.

D'ap ès leurs réactions, il conviendrait d'y joindre la plupart des gaz colorés signalés plus haut (1 à 7), lesquels décolorent le tournesol, sauf AzO^2.

3° *Gaz non fumants à l'air, inflammables et combustibles.* Il est entendu qu'il s'agit de gaz absorbables par la potasse simplement humectée. La plupart sont hydrogénés et d'autres carburés : on comprend dans ce groupe le cyanogène et l'hydrogène silicé. La combustion incomplète met souvent à nu l'un des éléments de ces gaz. Une série d'étincelles électriques les décompose, avec régénération totale ou partielle de leurs éléments.

IV. — Deuxième famille : Premier groupe des gaz absorbables par les alcalis. Gaz fumants.

Envisageons d'abord les gaz acides fumants à l'air. Tels sont les hydracides des éléments halogènes, HF, HCl, HBr, HI; le chlorure de bore; les fluorures de phosphore (perfluorure), de bore, de silicium. — Voici la marche convenable pour les étudier :

A. — Gaz fluorés et borés.

Première subdivision.

On recherche d'abord l'existence du fluor et du bore dans les gaz acides fumants à l'air.

A cette fin, pour les analyser, on essaie si l'action de l'eau, ou des

alcalis, forme de l'acide fluorhydrique, de l'acide borique, de l'acide silicique, de l'acide phosphorique, ou de l'acide chlorhydrique.

(*a*) L'*acide fluorhydrique* se reconnaît par l'attaque du verre et, accessoirement, par l'insolubilité du fluorure de calcium dans une liqueur neutre.

(*b*) L'*acide borique* se reconnaît, après élimination des acides capables de précipiter l'azotate d'argent en liqueur acide, tels que les chlorures. On essaie cette réaction préliminaire sur une fraction du gaz (sans contact du mercure) : si elle se manifeste, on poursuit l'examen de la liqueur où elle s'est produite. A cet effet on élimine l'excès d'argent par l'hydrogène sulfuré, l'excès d'hydrogène sulfuré par l'acétate de zinc ; puis on neutralise exactement par la potasse, on évapore à sec à une douce chaleur. Enfin on traite le résidu par l'alcool ordinaire (ou par l'alcool méthylique), additionné d'un peu d'acide sulfurique : s'il y a de l'acide borique, l'alcool allumé produira une flamme verte.

(*c*) L'*acide phosphorique* est reconnu sous forme de sel ammoniaco-magnésien, ou de phosphomolybdate, par les procédés connus.

(*d*) L'*acide silicique* se reconnaît par la précipitation de la silice gélatineuse, au moment de l'absorption du gaz initial par l'eau.

(*e*) L'*acide chlorhydrique* se reconnaît par l'action de l'azotate d'argent, formant un précipité insoluble dans l'acide azotique étendu, même bouillant.

Après ces vérifications, examinons d'abord et plus spécialement les gaz fluorés.

10. Le *gaz fluorhydrique* libre, HF, sera reconnu aisément d'après son action sur le verre et l'absence des acides borique, phosphorique, silicique. Rappelons qu'il ne précipite pas l'azotate d'argent.

11. Le *gaz fluosilicique,* SiF^4, sera reconnu par l'action sur l'eau : formation simultanée de silice et d'acide hydrofluosilicique dissous (précipitant la potasse).

Ce dernier acide est transformable d'ailleurs en fluorure alcalin, par évaporation à sec en présence de la potasse.

Le fluorure de silicium mêlé d'hydrogène sec est décomposé lentement par une série d'étincelles électriques, avec dépôt brun de *silicium* et formation de gaz fluorhydrique, lequel est absorbé en attaquant le verre.

12. Le *gaz fluoborique,* BF^3, après absorption par l'eau, sera transformé en sel alcalin par la potasse. Le produit, évaporé à sec, est changé en un mélange de fluorure et de borate, composés caractérisables par leurs propriétés, comme il vient d'être dit.

Le fluorure de bore mêlé d'hydrogène est décomposé lentement par une série d'étincelles électriques, avec dépôt de *bore* et formation de gaz fluorhydrique, que le verre absorbe.

13. Le *gaz fluophosphorique,* PF^5, après absorption par un alcali, sera reconnu par la présence simultanée de l'*acide fluorhydrique* et de l'*acide phosphorique* dans les produits : Le dernier doit être exempt des propriétés réductrices de l'acide phosphoreux.

Les fluorures de phosphore mêlés d'hydrogène sont décomposés lentement par l'étincelle électrique, avec dépôt de *phosphore* et formation d'acide fluorhydrique, qui se condense en attaquant le verre.

14. Le *chlorure de bore,* BCl^3, sera reconnu par la formation simultanée de l'acide borique et de l'acide chlorhydrique, après absorption par l'eau. Le dernier doit être d'abord éliminé par l'azotate d'argent, comme il a été dit plus haut.

Rappelons que la vapeur du chlorure de bore, bouillant à $+18°$, est facilement condensable dans un mélange réfrigérant.

On a dû signaler d'abord les propriétés spéciales des cinq gaz précédents, afin de prévenir toute erreur. Mais il convient d'ajouter qu'ils ne se présentent à l'analyste que dans des circonstances exceptionnelles.

B. Hydracides proprement dits.

Seconde subdivision.

L'absence du fluor et du bore étant constatée par les essais précédents, venons maintenant aux trois hydracides ordinaires. On les reconnaît rapidement d'après leurs réactions comparées sur le mercure, sur l'azotate d'argent, sur le chlore, sur le brome, et d'après leur attaque par l'étincelle électrique.

15. Le *gaz iodhydrique,* HI, est le seul qui soit décomposé immédiatement par le mercure, avec régénération d'hydrogène.

L'étincelle électrique en précipite des vapeurs violettes d'iode, capables de bleuir le papier amidonné.

La vapeur de brome et le chlore gazeux, employés avec précaution par doses successives, précipitent également l'iode dans le gaz iodhy-

drique. Leur dissolution aqueuse sépare aussi l'iode, en colorant la liqueur, dans les dissolutions de gaz iodhydrique.

Un excès de ces deux éléments redissout l'iode.

L'azotate d'argent forme dans la dissolution du gaz iodhydrique un précipité jaune, insoluble dans l'acide azotique et presque insoluble dans l'ammoniaque. Ce précipité, traité avec ménagement par le chlore ou par le brome, régénère l'iode.

On réussit mieux à le caractériser, en le distillant d'abord avec un peu de zinc et d'acide sulfurique étendu : ce qui régénère l'acide iodhydrique dissous.

16. Le *gaz bromhydrique,* HBr, attaque lentement le mercure à froid. L'étincelle électrique en sépare aussitôt du brome, en vapeurs rouges, solubles dans l'éther. On obtient également du brome, en ajoutant avec précaution et par doses ménagées de l'eau de chlore à la solution aqueuse de gaz iodhydrique. On agite ensuite avec de l'éther, qui enlève le brome à l'eau. Un excès de chlore le redissout;

L'azotate d'argent précipite les solutions de gaz bromhydrique en blanc jaunâtre; le précipité est peu soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide azotique. Le bromure d'argent précipité régénère du brome sous l'influence du chlore, en opérant comme avec l'iodure d'argent.

17. Le *gaz chlorhydrique,* HCl, n'attaque pas le mercure à froid. L'étincelle électrique ne le décompose qu'en très faible proportion : le chlore ainsi mis à nu peut décolorer une solution d'indigo. Mais il n'offre pas les réactions du brome, ni celles de l'iode.

Le chlore gazeux et l'eau de chlore sont sans action sur les dissolutions chlorhydriques.

Celles-ci forment avec l'azotate d'argent un précipité blanc caillebоté, altérable par la lumière, insoluble dans l'acide azotique étendu, soluble aisément dans l'ammoniaque.

IV. — Deuxième famille, second groupe des gaz absorbables par les alcalis : gaz non fumants, non combustibles.

Ce groupe comprend le gaz hypoazotique AzO^2, et les oxychlorures azoteux et azotique ; le gaz sulfureux SO^2, le gaz acide carbonique CO^2, l'oxychlorure de carbone $COCl^2$, et le chlorure de cyanogène.

Il convient d'y ajouter pour mémoire le chlore et ses oxacides, sur lesquels on ne reviendra pas.

Première subdivision.

Dérivés oxygénés de l'azote, lesquels attaquent le mercure et colorent en rose le sulfate ferreux mêlé de SO^4H^2.

Tel est d'abord le *gaz hypoazotique*, AzO^2, coloré en rouge et dédoublable par l'eau et par les alcalis, soit en acides azoteux et azotique, soit en acide azotique et bioxyde d'azote, suivant les proportions relatives.

Ce gaz a été signalé plus haut (n° 7), ainsi que son action sur le sulfate ferreux : réaction positive qui contraste avec l'absence de réaction sur l'azotate d'argent; ces réactions le distinguent du brome et des gaz suivants.

Au contraire, l'azotate d'argent précipite les dissolutions aqueuses des *dérivés gazeux chloroxygénés de l'azote* $AzOCl$, $AzOCl^2$, AzO^2Cl et le *dérivé bromé* $AzOBr$. On constate dans les liqueurs ainsi obtenues l'existence de l'acide chlorhydrique (ou bromhydrique) et celle des acides azoteux ou azotique, suivant les proportions relatives d'oxygène et de chlore.

Après évaporation de leurs solutions dans les alcalis, l'addition au produit final de fragments de cuivre et de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré produit du bioxyde d'azote, transformable en vapeur nitreuse au contact de l'air.

Les gaz oxyfluorazotés, $AzOF$, AzO^2F, ont été également signalés : mais ils sont peu étudiés. Ils régénèrent l'acide fluorhydrique et les oxacides de l'azote.

L'existence de l'acide azoteux dans les liqueurs peut être contrôlée dans les solutions étudiées, par la réaction du permanganate de potasse liquide, qui change cet acide en acide azotique.

Seconde subdivision.

Gaz sans action sur le mercure et n'offrant pas les réactions caractéristiques de la vapeur nitreuse. Ils ne sont pas inflammables. Pour les distinguer, on recherche si leur dissolution dans un alcali est transformable : en acide sulfurique pur; ou bien en acide carbonique seul; ou bien encore en acide carbonique, produit simultanément avec l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque.

18. *Gaz acide sulfureux*, SO^2. Pas très soluble dans une petite quantité d'eau. Sa dissolution aqueuse, traitée par le chlore, le brome, ou l'iode, est changée en acide sulfurique, caractérisable sous forme

de sulfate de baryte insoluble dans les acides. Cette réaction a lieu même sous la seule influence de l'oxygène de l'air; mais lentement.

Les sulfites terreux et métalliques sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides étendus.

L'acide sulfureux décolore la rose et certaines matières colorantes.

Sa dissolution traitée par le zinc et l'acide sulfurique étendu est réduite et changée en hydrogène sulfuré, qui précipite en noir les sels de plomb dissous et le papier imbibé d'acétate de plomb.

Le gaz sulfureux est absorbé par l'oxyde puce de plomb et changé en sulfate.

L'étincelle électrique le décompose partiellement, avec formation de soufre et d'anhydride sulfurique.

On connaît les gaz sulfoxyfluorés, SOF^2 et SO^2F^2, cités pour mémoire; ainsi que les gaz phosphofluorés, PF^3, et oxyphosphofluorés PF^3O, gaz décomposables par la potasse en fluorure de potassium et sels oxygénés correspondants. On les signale également ici pour mémoire.

19. *Gaz acide carbonique,* CO^2. Médiocrement soluble dans l'eau. Ni oxydable, ni réductible à la température ordinaire; ne fournissant ni acide sulfurique, ni hydrogène sulfuré. Ne précipite pas l'azotate d'argent. Absorbable par la potasse, et régénéré avec effervescence par l'action des acides.

L'acide carbonique précipite l'eau de chaux et les dissolutions de baryte; ces précipités étant redissolubles dans un excès d'acide carbonique.

20. *Oxychlorure de carbone,* $COCl^2$. Peu soluble dans l'eau, qui le détruit lentement. Absorbé par les alcalis, avec *formation simultanée de chlorure et de carbonate, sans ammoniaque :* le premier sel précipite l'azotate d'argent; le second sel est susceptible de redégager le gaz carbonique avec effervescence par l'action des acides étendus.

L'alcool dissout abondamment l'oxychlorure de carbone, en formant un composé éthéré.

L'étincelle électrique décompose l'oxychlorure de carbone en chlore libre, qui attaque le mercure et décolore l'indigo. En même temps l'étincelle régénère l'oxyde de carbone, gaz inflammable (après l'absorption du chlore par un alcali).

21. *Chlorure de cyanogène,* CAzCl. Absorbé par les alcalis, avec formation simultanée d'*acide chlorhydrique* et de *cyanate;* lequel est

décomposable lui-même par les acides en *acide carbonique* et *ammoniaque* :



$$CAzCl + 2H^2O = CO^2 + HCl + AzH^3.$$

L'étincelle électrique décompose le chlorure de cyanogène en ses éléments.

IV. — Deuxième famille : Troisième groupe : gaz absorbables par les alcalis et inflammables.

Ce sont les gaz sulfhydrique : H^2S, sélénhydrique : H^2Se, tellurhydrique : H^2Te, cyanhydrique : $CAzH$, le cyanogène : C^2Az^2, l'hydrogène silicé : SiH^4 : et l'oxysulfure de carbone : COS. Ces gaz peuvent être distingués d'une façon immédiate : soit par l'étude des produits de leur combustion;

Soit par l'étude des produits de leur décomposition par l'étincelle électrique, laquelle en sépare les éléments : l'hydrogène qui fait partie de la plupart d'entre eux devenant libre, tandis que l'autre élément est aussi mis à nu.

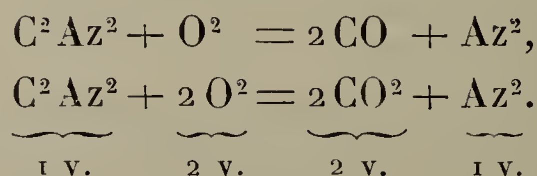
Première subdivision : absence d'hydrogène.

22. Si le gaz ne fournit pas d'hydrogène, mais de l'azote, avec dépôt de charbon, c'est du *cyanogène* :



$$C^2Az^2 = C^2 + Az^2.$$

La combustion du cyanogène à l'air a lieu avec une flamme violette ; elle produit, en même temps que l'azote, de l'acide carbonique (sans eau), ou de l'oxyde de carbone, selon les proportions relatives



$$C^2Az^2 + O^2 = 2CO + Az^2,$$
$$\underbrace{C^2Az^2}_{1\ v.} + \underbrace{2O^2}_{2\ v.} = \underbrace{2CO^2}_{2\ v.} + \underbrace{Az^2}_{1\ v.}.$$

L'absorption par les alcalis donne une liqueur brune, laquelle, traitée à l'ébullition par l'acide chlorhydrique concentré, produit du chlorhydrate d'ammoniaque. Cette formation d'ammoniaque est caractéristique de la présence de l'azote combiné.

23. *Oxysulfure de carbone*, COS. — L'étincelle le décompose avec formation de *soufre* et d'*oxyde de carbone*. L'apparition du soufre pourrait accuser aussi l'hydrogène sulfuré. L'oxyde de carbone, dérivé ainsi de l'oxysulfure, se distingue de l'hydrogène, parce que sa combustion ne produit pas d'eau, mais du gaz carbonique, précipitant l'eau de chaux; tandis que l'hydrogène dérivé de l'hydrogène sulfuré ne produit pas d'acide carbonique :



$$COS + \tfrac{3}{2}O^2 = CO^2 + SO^2.$$

L'oxysulfure de carbone est absorbé peu à peu par la potasse aqueuse, en formant un sulfure et un carbonate. La liqueur, traitée ensuite par un acide, fait effervescence et les gaz produits noircissent le papier d'acétate de plomb et précipitent l'eau de chaux.

Deuxième subdivision : gaz hydrogénés.

Tous les autres gaz du 3e groupe sont *hydrogénés*. On les distingue par l'action de l'étincelle, qui met à nu l'élément antagoniste; tandis qu'il reste à l'état gazeux de l'hydrogène, caractérisable par inflammation.

24. *Hydrogène sulfuré*, H^2S. — Le volume de l'hydrogène, mis en liberté par l'action de l'étincelle, est égal à celui de l'hydrogène sulfuré. De même pour les deux hydracides suivants. Avec l'hydrogène sulfuré, il y a précipitation de soufre jaune; que l'on peut examiner ensuite, en opérant la réaction de l'étincelle dans un tube de verre à paroi mince. Il suffit, après décomposition, de chauffer la paroi avec précaution sur une flamme, laquelle détermine la combustion du soufre par l'air, avec formation de gaz sulfureux.

L'inflammation de l'hydrogène sulfuré fournit de l'eau et du soufre, en partie changé en acide sulfureux gazeux.

L'hydrogène sulfuré précipite en rose les sels manganeux (avec addition d'ammoniaque), en blanc l'acétate de zinc, en noir les sels de plomb et d'argent.

L'iode dissous dans l'iodure de potassium décompose la solution aqueuse d'hydrogène sulfuré, avec précipitation de soufre. Si l'hydrogène sulfuré a été absorbé par un alcali, on ajoute d'abord à la dissolution un léger excès d'acide acétique, avant de faire agir l'iode.

25. *Hydrogène sélénié*, H^2Se. — L'étincelle précipite du sélénium rouge, en mettant l'hydrogène et le sélénium en liberté. De même

la combustion, une partie du sélénium étant changée en acide sélénieux solide. Les agents oxydants et même l'air seul précipitent du sélénium, dans la solution aqueuse de l'hydracide.

L'hydrogène sélénié précipite en noir les sels de plomb, d'argent, etc.

26. *Hydrogène telluré,* H^2Te. — L'étincelle précipite le tellure brun, très peu volatil. De même la combustion incomplète. La solution aqueuse de ces hydracides dépose aussitôt du tellure au contact de l'air. Les propriétés spéciales du tellure doivent être constatées.

27. *Hydrogène silicé,* Si H^4. — L'étincelle précipite du silicium, en mettant en liberté un volume d'hydrogène double de celui du gaz primitif :



$$SiH^4 = 2H^2 + Si.$$

Le silicium ainsi précipité n'est ni volatil, ni oxydable, lorsqu'on chauffe la paroi du tube où il a été formé.

L'hydrogène silicé, traité par la potasse, est décomposé, en produisant un silicate et un volume d'hydrogène *quadruple* de celui du gaz primitif :

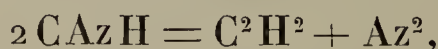


$$SiH^4 + 2H^2O = SiO^2 + 4H^2.$$

Le silicate obtenu précipite de la silice gélatineuse, par addition d'acide chlorhydrique et ébullition.

Ces deux réactions sont caractéristiques.

28. *Acide cyanhydrique,* CAzH ou CyH. — Vapeur très volatile. L'étincelle le décompose en azote et acétylène :



$$2\,CAzH = C^2H^2 + Az^2,$$

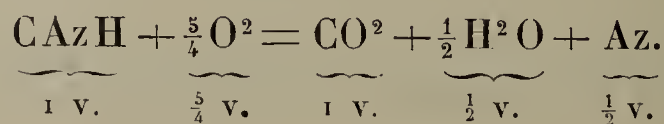
avec limitation et reversibilité.

La combustion de l'acide cyanhydrique forme de l'eau, de l'azote et de l'acide carbonique, ou de l'oxyde de carbone.

L'acide cyanhydrique absorbé par les alcalis fournit des cyanures, caractérisables par la formation du bleu de Prusse.

L'acide cyanhydrique est absorbé par l'acide chlorhydrique très concentré, avec production de formiate d'ammoniaque : l'ammoniaque ainsi formée caractérise la présence de l'azote combiné.

Analyse eudiométrique :



$$\underbrace{CAzH}_{1\ v.} + \underbrace{\tfrac{5}{4}O^2}_{\frac{5}{4}\ v.} = \underbrace{CO^2}_{1\ v.} + \underbrace{\tfrac{1}{2}H^2O}_{\frac{1}{2}\ v.} + \underbrace{Az.}_{\frac{1}{2}\ v.}$$

On pourrait signaler ici la vapeur de *sulfure de carbone*, CS^2. Mais, cette vapeur n'étant pas immédiatement absorbable par les alcalis, on en parlera de préférence avec les gaz neutres et combustibles.

IV. — Troisième famille : gaz neutres.

Ce sont les gaz qui ne sont pas absorbés par la potasse humectée à sa surface. La potasse étendue peut d'ailleurs absorber plus ou moins complètement quelques-uns de ces gaz, en agissant par l'eau qui la dissout.

Nous les partagerons en trois groupes :

1° Gaz non combustibles : oxygène, ozone, azote et ses oxydes;

2° Gaz combustibles non carbonés;

3° Gaz combustibles carbonés. Ces derniers seront subdivisés suivant l'absence ou la présence de l'hydrogène; la subdivision hydrogénée étant distribuée en sections, d'après le degré de saturation théorique des carbures, et ces derniers dénombrés proportionnellement au chiffre d'atomes de carbone contenus dans leur molécule.

IV. — Troisième famille ; premier groupe : gaz neutres non combustibles.

Ce sont : l'oxygène, l'azote et ses oxydes. On les distingue par la propriété comburante de l'oxygène et du protoxyde d'azote, et par l'action d'une série d'étincelles électriques : Celle-ci laisse l'azote inaltéré; tandis qu'elle décompose les oxydes de l'azote, et transforme le mélange d'azote et d'oxygène, avec formation de vapeur hypoazotique rouge.

29. *Azote*, Az. — Ni comburant, ni combustible. Neutre. Inaltérable à froid par l'oxygène, par les alcalis et par les acides.

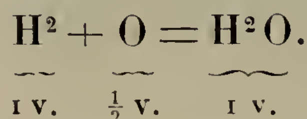
Son mélange avec l'oxygène, traversé par une série d'étincelles électriques, fournit de la vapeur nitreuse rouge, colorant en rose le sulfate ferreux solide imbibé d'acide sulfurique concentré.

Le mélange de l'azote avec l'acétylène, ou avec toute autre vapeur hydrocarburée, étant soumis à l'influence d'une série d'étincelles électriques, produit de l'acide cyanhydrique.

30. *Oxygène*, O. — Comburant; neutre; peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Mêlé avec deux fois son volume d'hydrogène, ce gaz détone par

l'étincelle et disparaît, avec formation de vapeur d'eau *neutre*, sans laisser d'autre gaz :



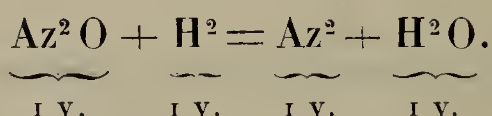
$$\underbrace{H^2}_{1\text{ v.}} + \underbrace{O}_{\frac{1}{2}\text{ v.}} = \underbrace{H^2O}_{1\text{ v.}}.$$

Le pyrogallate de potasse absorbe l'oxygène.

31. *Ozone.* — Comburant plus énergique; attaque le mercure; décompose à froid l'iodure de potassium, avec mise en liberté d'iode qui bleuit l'amidon ; détruit les matières colorantes. Il oxyde à froid l'argent humide, avec formation d'un peroxyde noir. Brûle par l'hydrogène, sans laisser de résidu d'azote.

32. *Protoxyde d'azote*, Az^2O. — Comburant ; neutre. Il n'est absorbé ni par les alcalis, ni par les acides. Assez soluble dans l'eau, et surtout dans l'alcool absolu. Une série d'étincelles électriques le décompose peu à peu, avec formation de vapeurs nitreuses.

Mêlé d'hydrogène, le protoxyde d'azote détone par l'étincelle, avec formation d'un volume d'azote égal au sien :



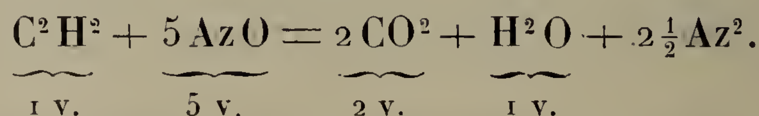
$$\underbrace{Az^2O}_{1\text{ v.}} + \underbrace{H^2}_{1\text{ v.}} = \underbrace{Az^2}_{1\text{ v.}} + \underbrace{H^2O}_{1\text{ v.}}.$$

Il n'est pas absorbable immédiatement par le pyrogallate de potasse, à un degré plus marqué que par l'eau pure.

33. *Bioxyde d'azote*, AzO. — Au contact de l'air, ce corps se change immédiatement en gaz hypoazotique rouge. Le gaz pur n'est pas absorbable par les alcalis, du moins immédiatement.

Son mélange avec l'hydrogène ne détone pas par l'étincelle.

Cependant le bioxyde d'azote agit comme comburant avec les gaz carbonés endothermiques. Ainsi le bioxyde d'azote mêlé d'acétylène, ou d'éthylène, ou de cyanogène, ou de sulfure de carbone, brûle et détone violemment, avec formation d'acide carbonique et d'azote; le volume de ce dernier étant la moitié de celui du bioxyde d'azote :



$$\underbrace{C^2H^2}_{1\text{ v.}} + \underbrace{5\,AzO}_{5\text{ v.}} = \underbrace{2\,CO^2}_{2\text{ v.}} + \underbrace{H^2O}_{1\text{ v.}} + 2\tfrac{1}{2}Az^2.$$

Une série d'étincelles électriques transforme le bioxyde d'azote en un mélange d'azote et de gaz hypoazotique.

IV. — Troisième famille ; deuxième groupe : gaz neutres, combustibles, non carbonés.

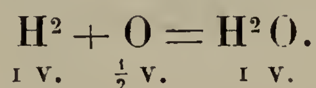
La combustion de ces gaz ne produit pas d'acide carbonique.

Ce groupe comprend l'hydrogène H^2, et les gaz hydrogénés qui ne sont ni acides, ni alcalins, tels que l'hydrogène phosphoré PH^3, l'hydrogène arsénié AsH^3, l'hydrogène antimonié SbH^3, l'hydrogène boré BH^3.

On les distingue par l'action d'une série d'étincelles électriques, qui décompose les hydrures binaires en leurs éléments; tandis qu'elle n'altère pas l'hydrogène pur.

34. *Hydrogène,* H^2. — Ce gaz enflammé brûle à l'air, avec formation d'eau *non acide*, et sans dépôt solide. Il n'est pas modifié par l'étincelle. Il est neutre. L'hydrogène est presque insoluble dans l'eau et dans les solutions acides ou alcalines étendues.

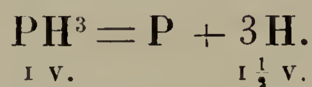
Ce gaz mêlé avec la moitié de son volume d'oxygène détone par l'étincelle, sans laisser de résidu gazeux :



$$\underset{1\ \text{v.}}{H^2} + \underset{\frac{1}{2}\ \text{v.}}{O} = \underset{1\ \text{v.}}{H^2O}.$$

35. *Hydrogène phosphoré,* PH^3. — Brûle à l'air, avec formation de fumées blanches d'acide phosphorique, facile à caractériser par ses réactions propres (phosphate ammoniaco-magnésien, réaction de l'acide molybdique).

L'hydrogène phosphoré est décomposé par une série d'étincelles électriques en hydrogène libre et phosphore précipité :



$$\underset{1\ \text{v.}}{PH^3} = P + \underset{1\frac{1}{2}\ \text{v.}}{3H}.$$

L'hydrogène ainsi obtenu peut brûler ensuite à l'air, en formant de l'eau, sans autre gaz permanent. Le phosphore déposé aux parois des tubes par l'action de l'étincelle s'enflamme par la chaleur au contact de l'air.

L'hydrogène phosphoré précipite en noir les solutions de sulfate de chaux et d'azotate d'argent. Il est absorbé abondamment par le chlorure cuivreux acide et régénérable de cette liqueur par ébullition.

36. *Hydrogène arsénié,* AsH^3. — Ce gaz enflammé brûle à l'air,

avec formation d'eau et d'acide arsénieux blanc. Le dernier acide est soluble dans l'eau chaude et caractérisable après oxydation, sous la forme d'arséniate d'argent rouge.

L'étincelle décompose ce gaz en hydrogène et arsenic métallique, caractérisable par sa sublimation et sa combustion.

L'hydrogène arsénié précipite en noir le sulfate de cuivre et l'azotate d'argent.

37. *Hydrogène antimonié,* SbH^3. — D'après les procédés de préparation, il est toujours mêlé avec un grand excès d'hydrogène. Il brûle avec formation d'eau et d'antimoine, ou d'acide antimonieux blanc, insoluble dans l'eau.

L'étincelle décompose ce gaz en hydrogène et antimoine métallique.

38. *Hydrogène boré,* BH^3. — Ce gaz a été à peine entrevu, à l'état de mélange avec l'hydrogène. Ledit mélange brûle avec une flamme verte et formation d'eau et d'acide borique.

IV. — Troisième famille ; troisième groupe : gaz neutres combustibles carbonés.

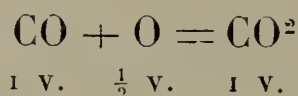
Ils fournissent de l'acide carbonique par leur combustion. Ce sont les gaz de la Chimie organique par excellence. On peut les partager en deux subdivisions : les gaz qui sont exempts d'hydrogène; et les gaz qui contiennent de l'hydrogène, sans autre élément, ou associé à d'autres éléments. La dernière subdivision comprend plusieurs sections, suivant la condensation du carbone.

A. *Première subdivision : gaz exempts d'hydrogène.*

Leur combustion fournit de l'acide carbonique sans eau.

Ils sont au nombre de deux : l'oxyde de carbone et la vapeur de sulfure de carbone.

39. *Oxyde de carbone,* CO. — Ce gaz brûle au contact de l'air, en formant de l'acide carbonique, sans production d'eau (ni d'autre gaz). 1 volume d'oxyde de carbone prend ainsi un demi-volume d'oxygène et produit un volume d'acide carbonique :

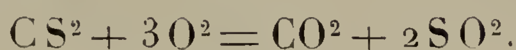


$$\underset{1\ \text{v.}}{CO} + \underset{\frac{1}{2}\ \text{v.}}{O} = \underset{1\ \text{v.}}{CO^2}$$

L'oxyde de carbone est lentement absorbable par la potasse à 100°, et même à froid.

L'oxyde de carbone est absorbé immédiatement par le chlorure cuivreux, en solution acide ou ammoniacale, et il est régénérable par ébullition.

40. *Vapeur de sulfure de carbone*, CS^2. — Cette vapeur (mêlée à d'autres gaz) brûle au contact de l'air, avec production d'acide carbonique et d'acide sulfureux :



$$CS^2 + 3O^2 = CO^2 + 2SO^2.$$

Équation approximative.

Si la combustion est incomplète, il peut se déposer du soufre.

La vapeur de sulfure de carbone n'est pas absorbée immédiatement par la potasse aqueuse. Mais elle est absorbée aussitôt par la potasse imbibée d'alcool, avec formation de xanthate de potasse.

Une série d'étincelles, en agissant sur le mélange d'azote et de sulfure de carbone, en sépare les éléments, sans autre produit.

41. Il conviendrait d'ajouter ici le *fluorure de carbone* CF^4. Ce gaz, mélangé d'hydrogène et soumis à l'action d'une série d'étincelles, régénère de l'acide fluorhydrique; mais il est trop peu étudié pour parler de ses autres réactions.

B. *Seconde subdivision : gaz hydrocarbonés.*

Les gaz qui suivent contiennent tous du *carbone* et de l'*hydrogène*, associés entre eux, sans autre élément (carbures d'hydrogène); ou associés à l'oxygène, au chlore, au brome, au fluor, à l'azote, etc.

On caractérise ces éléments, en les faisant reparaître par la combustion, sous forme libre ou combinée ; spécialement lorsqu'ils sont combinés à l'hydrogène.

Leurs caractères généraux, étant indépendants de la condensation du carbone et de celle de l'hydrogène, devront être signalés d'abord.

Les *carbures d'hydrogène* proprement dits produisent par leur combustion de l'eau neutre, ou faiblement acide, et de l'acide carbonique. Une série d'étincelles électriques les décompose partiellement, avec production d'acétylène, dont la formation caractérise l'existence simultanée du carbone et de l'hydrogène dans tous les gaz renfermant ces deux éléments, seuls ou associés à d'autres corps.

Les gaz *hydrocarbonés oxygénés*, lorsqu'ils sont décomposés par

l'étincelle, produisent des composés oxygénés : tels que l'eau, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone.

Les gaz *hydrocarbonés chlorurés* produisent, tant par combustion que par l'étincelle, de l'acide chlorhydrique.

Les gaz *hydrocarbonés bromurés,* par combustion, ou par l'étincelle, produisent du gaz bromhydrique, mêlé avec du brome libre.

Les vapeurs *hydrocarbonées iodées* produisent de l'iode libre.

Les gaz *hydrocarbonés fluorés* produisent, par combustion, ou étincelle, du gaz fluorhydrique, qui attaque le verre.

Les gaz *hydrocarbonés azotés* (sans oxygène) produisent, par leur combustion incomplète, ou par l'action d'une série d'étincelles, de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique.

Les gaz *hydrocarbonés azotés dérivés des oxydes de l'azote* sont explosifs par l'étincelle et produisent d'ordinaire quelque dose de vapeur nitreuse.

Les gaz *hydrocarbonés phosphorés* produisent par combustion de l'acide phosphorique; les gaz *borés,* de l'acide borique.

Ces vérifications préalables étant faites, nous poursuivrons l'étude du gaz en partageant les carbures d'hydrogène gazeux et leurs dérivés en quatre sections, au point de vue de leur analyse gazométrique, suivant leur aptitude à fixer les éléments par voie additive. Ce sont :

Première section : Les carbures saturés ou limites, tels que le méthane CH^4 et généralement les carbures $C^n H^{2n+2}$. Pour $n = 1, 2, 3, 4$, ces carbures sont gazeux. En outre les carbures renfermant 5 et 6 atomes de carbone dans leur molécule possèdent une tension de vapeur suffisante pour être étudiés par détonation eudiométrique et autres procédés, relevant des méthodes de l'analyse gazeuse.

Deuxième section : Les carbures incomplets du premier ordre $C^n H^{2n}$, c'est-à-dire $C^n H^{2n}(-)$, susceptibles de fixer leur propre volume, soit une molécule gazeuse de chlore, de brome, d'hydracides, etc., etc.

Le plus simple connu est l'éthylène : $n = 2$.

Les termes $n = 3, 4$ sont également gazeux ; et les termes $n = 5$ et 6 sont susceptibles d'être analysés sous forme de vapeur par les mêmes méthodes.

Troisième section : Les carbures incomplets du second ordre $C^n H^{2n-2}$, c'est-à-dire $C^n H^{2n-2}(-)(-)$, susceptibles de fixer 1 et 2 volumes des éléments et des hydracides : tels sont l'acétylène et ses homologues.

Quatrième section : Les carbures relativement saturés ou cycliques. — Aucun de ces carbures n'est gazeux à la température ordinaire. On a rapporté à tort à ce type le triméthylène, gaz isomère du propylène, lequel sera examiné dans la seconde section, conformément à ses réactions véritables.

Il a paru utile de signaler ici la benzine C^6H^6, type des carbures aromatiques; attendu que sa tension de vapeur est assez grande pour que ce carbure puisse détoner dans l'eudiomètre, lorsque sa vapeur est mêlée avec l'oxygène. Dès lors la benzine peut être étudiée en fait, dans un grand nombre de circonstances, par les méthodes gazométriques.

Première section : Carbures saturés limites ou carbures forméniques : C^nH^{2n+2}.

Ces gaz sont neutres, non absorbables à froid par les alcalis ou par les acides, même concentrés : tels que l'acide sulfurique pur, l'acide azotique monohydraté, les gaz chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et leurs dissolutions aqueuses saturées, etc.

Ces gaz ne sont pas davantage absorbés par le brome, par les dissolutions cuivreuses ou argentiques, etc. Le chlore les attaque seulement par voie de substitution, etc.

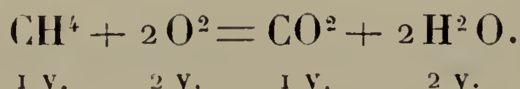
Ces gaz sont très peu solubles dans l'eau. Leur solubilité dans l'alcool, faible pour les premiers termes, va croissant avec leur poids moléculaire.

Tels sont le formène ou méthane, CH^4, l'hydrure d'éthyle ou éthane, C^2H^6, le propane, C^3H^8, les butanes isomères, C^4H^{10}, etc. A la suite du nom de chacun de ces gaz, on résumera les caractères de ses dérivés gazeux, ou très volatils.

On énumérera les carbures fondamentaux d'après le rapport qui existe entre le volume du gaz et le volume de l'acide carbonique produit par sa combustion. Ce rapport exprime la condensation relative du carbone dans le gaz brûlé.

(*a*). — Dérivés méthyliques.

42. *Formène, gaz des marais, ou méthane,* CH^4. — Les caractères généraux de ce gaz étant signalés plus haut, il suffira de rappeler son équation eudiométrique :



$$\underset{1\text{ v.}}{CH^4} + \underset{2\text{ v.}}{2O^2} = \underset{1\text{ v.}}{CO^2} + \underset{2\text{ v.}}{2H^2O}.$$

Les dérivés méthyliques se distinguent d'après les produits de leur combustion, ou de leur attaque par une série d'étincelles électriques.

Cette dernière les caractérise par la production à l'état libre ou combiné des éléments autres que le carbone et l'oxygène.

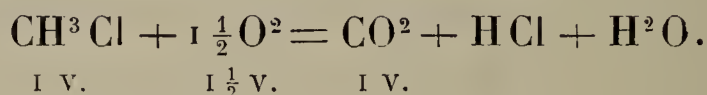
43. *Formène monochloré* (*chlorure de méthyle ou* éther méthylchlorhydrique), CH^3Cl. — Ce gaz brûle avec une flamme verte et production simultanée d'acide carbonique, d'eau et d'*acide chlorhydrique*. L'étincelle met aussi ce dernier acide en évidence.

Le chlorure de méthyle est presque insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool et dans le brome : ce dernier réactif le dissout sans s'y combiner tout d'abord.

Presque insoluble dans l'acide sulfurique concentré, mais décomposable peu à peu.

Les liqueurs alcalines décomposent aussi lentement le formène monochloré, avec régénération de chlorure alcalin et d'alcool méthylique.

Équation de combustion (approximative) :



$$\underset{1\text{ v.}}{CH^3Cl} + \underset{1\frac{1}{2}\text{ v.}}{1\tfrac{1}{2}O^2} = \underset{1\text{ v.}}{CO^2} + HCl + H^2O.$$

En fait, il y a un peu de chlore mis en liberté; tandis qu'une partie du gaz chlorhydrique se condense avec l'eau, lors de cette combustion. Mais le volume du gaz carbonique produit est sensiblement égal à celui du gaz primitif.

De même pour les gaz suivants.

44. *Formène bromé* (éther méthylbromhydrique, bromure de méthyle), CH^3Br. — La combustion produit un mélange d'acides carbonique, bromhydrique, de *brome* libre (notable) et d'eau.

L'étincelle électrique met en liberté du brome.

Fort soluble dans le brome. Attaqué par l'acide azotique concentré.

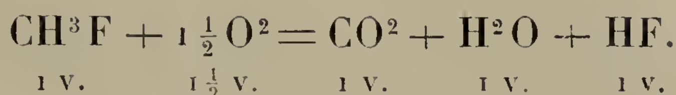
45. *Formène iodé* (iodure de méthyle), CH^3I. — La vapeur de ce composé brûle, avec mise en liberté très abondante d'*iode*. Le même élément est mis à nu par l'étincelle électrique.

Le brome liquide absorbe cette vapeur et se substitue à l'iode.

L'acide azotique fumant la détruit, etc.

46. *Formène fluoré* (fluorure de méthyle), CH^3F. — Gaz combus-

tible, avec mise à nu de *gaz fluorhydrique,* qui attaque le verre, et d'acide carbonique :



$$\underset{1\text{ v.}}{CH^3F} + \underset{1\frac{1}{2}\text{ v.}}{1\tfrac{1}{2}O^2} = \underset{1\text{ v.}}{CO^2} + \underset{1\text{ v.}}{H^2O} + \underset{1\text{ v.}}{HF}.$$

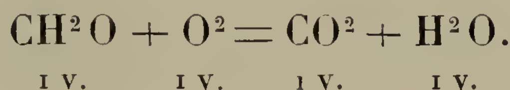
L'eau et l'hydracide se combinent en partie.

47. *Aldéhyde méthylique,* CH^2O. — Ce gaz, fort soluble dans l'eau et doué d'une odeur extrêmement irritante, se polymérise rapidement, en produisant du trioxyméthylène blanc et solide. Aussi n'a-t-il qu'une existence éphémère.

Sa décomposition par une série d'étincelles électriques fournit de l'eau et de l'oxyde de carbone, caractéristique de l'*oxygène.*

Il est attaqué aussitôt par le brome, l'acide azotique, les oxydants.

Équation eudiométrique :



$$\underset{1\text{ v.}}{CH^2O} + \underset{1\text{ v.}}{O^2} = \underset{1\text{ v.}}{CO^2} + \underset{1\text{ v.}}{H^2O}.$$

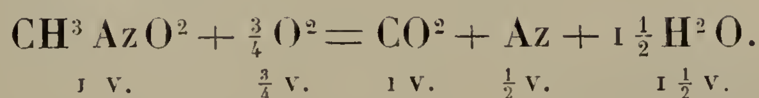
48. *Méthylamine,* $CH^3(AzH^2)$. — Pour mémoire (*voir* plus haut gaz alcalins). Ajoutons ici que la méthylamine produit par combustion eudiométrique un volume d'acide carbonique *égal* au sien.

La diméthylamine produit par combustion un volume d'acide carbonique *double* de celui du gaz initial ; la triméthylamine, un volume *triple,* etc.

49. *Éther méthylnitreux* (nitrite de méthyle), CH^3AzO^2. — Gaz combustible avec une flamme jaune et production de vapeur nitreuse. Explosif par l'action de l'étincelle, avec produits analogues à ceux de la combustion.

La potasse le décompose lentement en nitrite de potasse et alcool méthylique.

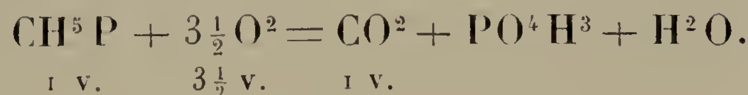
Équation eudiométrique :



$$\underset{1\text{ v.}}{CH^3AzO^2} + \underset{\frac{3}{4}\text{ v.}}{\tfrac{3}{4}O^2} = \underset{1\text{ v.}}{CO^2} + \underset{\frac{1}{2}\text{ v.}}{Az} + \underset{1\frac{1}{2}\text{ v.}}{1\tfrac{1}{2}H^2O}.$$

50. *Méthylphosphine,* $CH^3(PH^2)$. — Gaz doué de propriétés alcalines analogues à la méthylamine. Inflammable au contact de l'air. Brûle avec formation d'*acide phosphorique.*

Équation eudiométrique :



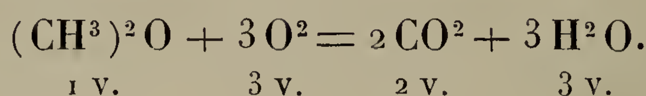
$$\underset{1\text{ v.}}{CH^5P} + \underset{3\frac{1}{2}\text{ v.}}{3\tfrac{1}{2}O^2} = \underset{1\text{ v.}}{CO^2} + PO^4H^3 + H^2O.$$

51. *Bortriméthyle,* $(CH^3)^3B$. — Gaz spontanément inflammable, avec production d'acide borique.

52. *Éther méthylique* (oxyde de méthyle), $(CH^3)^2O$. — L'action d'une série d'étincelles électriques fournit de l'eau et de l'oxyde de carbone, caractéristiques de l'oxygène; sans produire ni chlore, ni éléments halogènes.

Ce gaz se distingue des précédents par son odeur éthérée et par sa stabilité. Sa combustion fournit seulement de l'eau et de l'acide carbonique, le volume de l'acide carbonique produit étant double de celui du gaz initial.

Équation eudiométrique :



$$\underset{1\text{ v.}}{(CH^3)^2O} + \underset{3\text{ v.}}{3\,O^2} = \underset{2\text{ v.}}{2\,CO^2} + \underset{3\text{ v.}}{3\,H^2O}.$$

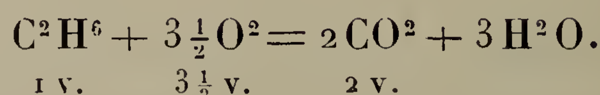
Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, ainsi que dans le brome et dans l'acide sulfurique concentré. La dissolution dans ce dernier acide, examinée aussitôt, redégage l'oxyde de méthyle, soit par addition de petites quantités d'eau, soit par ébullition. Cependant l'oxyde de méthyle s'y combine peu à peu à l'acide, avec le temps, et surtout à chaud, en formant de l'acide méthylsulfurique.

Les hydracides très concentrés changent aussi lentement l'oxyde de méthyle en éthers correspondants. L'acide azotique l'oxyde.

(*b*). — Dérivés de l'éthane et analogues.

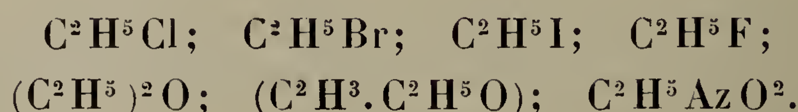
53. *Éthane* (hydrure d'éthyle), C^2H^6. — Propriétés générales semblables à celles du formène.

Équation eudiométrique :



$$\underset{1\text{ v.}}{C^2H^6} + \underset{3\frac{1}{2}\text{ v.}}{3\tfrac{1}{2}O^2} = \underset{2\text{ v.}}{2\,CO^2} + 3\,H^2O.$$

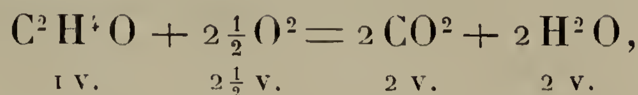
Dérivés : gaz et vapeurs.



$$C^2H^5Cl;\quad C^2H^5Br;\quad C^2H^5I;\quad C^2H^5F;$$
$$(C^2H^5)^2O;\quad (C^2H^3.C^2H^5O);\quad C^2H^5AzO^2.$$

Pour mémoire. La volatilité de ces composés est moindre que celle des dérivés méthyliques; mais leurs réactions générales sont semblables.

54. *Dérivés oxygénés isomères : oxyde d'éthylène* et *aldéhyde*, C^2H^4O.



$$C^2H^4O + 2\tfrac{1}{2}O^2 = 2CO^2 + 2H^2O,$$
$$\text{1 v.} \quad 2\tfrac{1}{2}\text{ v.} \quad \text{2 v.} \quad \text{2 v.}$$

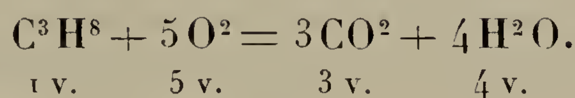
— L'oxyde d'éthylène se distingue, parce qu'il est plus volatil et précipite la magnésie de la solution du chlorure de magnésium; son oxydation par les oxydants modérés ne le change pas à froid en acide acétique : double propriété qui n'appartient pas à l'aldéhyde.

Par opposition, l'aldéhyde fournit un dérivé ammoniacal cristallisé et caractéristique.

(*c*). — Dérivés des carbures supérieurs.

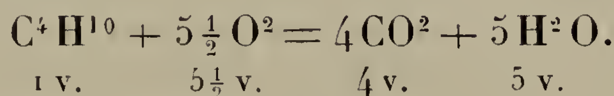
55. *Propane* (hydrure de propyle), C^3H^8. — Les propriétés générales de ce carbure et de ses dérivés sont analogues à celles du méthane, sauf une volatilité moindre que celle des dérivés éthyliques.

Équation eudiométrique :



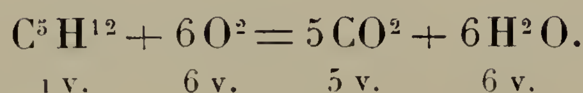
$$C^3H^8 + 5O^2 = 3CO^2 + 4H^2O.$$
$$\text{1 v.} \quad \text{5 v.} \quad \text{3 v.} \quad \text{4 v.}$$

56. *Butane* (hydrure de butyle) (plusieurs isomères), C^4H^{10}. — Observations analogues.



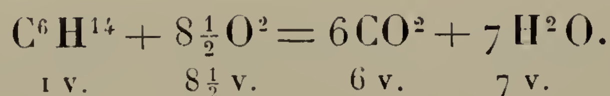
$$C^4H^{10} + 5\tfrac{1}{2}O^2 = 4CO^2 + 5H^2O.$$
$$\text{1 v.} \quad 5\tfrac{1}{2}\text{ v.} \quad \text{4 v.} \quad \text{5 v.}$$

57. *Pentane* (hydrure d'amyle) (plusieurs isomères), C^5H^{12}. — Tous ces corps sont liquides, très volatils :



$$C^5H^{12} + 6O^2 = 5CO^2 + 6H^2O.$$
$$\text{1 v.} \quad \text{6 v.} \quad \text{5 v.} \quad \text{6 v.}$$

58. *Hexane* (plusieurs isomères), C^6H^{12}. — Ce carbure (et ses dérivés) est liquide. Cependant il possède une tension de vapeur suffisante pour que le mélange de cette vapeur avec l'oxygène détone dans l'eudiomètre :



$$C^6H^{14} + 8\tfrac{1}{2}O^2 = 6CO^2 + 7H^2O.$$
$$\text{1 v.} \quad 8\tfrac{1}{2}\text{ v.} \quad \text{6 v.} \quad \text{7 v.}$$

Deuxième section : Carbures incomplets du premier ordre ou carbures éthyléniques. C^nH^{2n}.

Ce groupe comprend les carbures gazeux pour les valeurs $n=2$, éthyléniques; $n=3$, propyléniques; $n=4$, butyléniques; et les carbures très volatils : $n=5$ et $n=6$.

On parlera seulement des trois premiers types.

Ces carbures sont neutres, non absorbables à froid par les alcalis concentrés ou par les acides étendus. L'acide sulfurique *fumant* (mêlé d'anhydride) les absorbe tous, en formant des acides sulfoconjugués, *que l'eau ne dédouble pas en régénérant des alcools.*

L'acide sulfurique concentré n'agit pas immédiatement sur l'éthylène; mais il l'absorbe sous l'influence d'une agitation violente et prolongée en présence du mercure.

L'acide sulfurique concentré absorbe au contraire rapidement les propylènes, les butylènes, etc. Une partie du carbure forme ainsi un acide conjugué, décomposable par l'eau *avec régénération d'alcool;* tandis qu'une autre partie est transformée en polymères.

Cette dernière réaction devient à peu près exclusive, à partir des carbures renfermant 5 atomes de carbone.

Les hydracides, en solution aqueuse saturée, se combinent avec les carbures éthyléniques : lentement pour HCl et HBr, plus vite pour HI. La réaction est presque immédiate, à partir des carbures renfermant 3 atomes de carbone. Cette réaction produit des éthers proprement dits, par voie d'addition : $C^2H^4.HI$; $C^3H^6.HI$, etc.

Le brome se combine immédiatement aux carbures éthyléniques, en formant des bromures liquides : $C^nH^{2n}Br^2$.

Le chlore s'y combine aussi par addition, avec substitution partielle simultanée.

Les carbures éthyléniques sont oxydés à froid, lorsqu'on les chauffe doucement avec de l'acide chromique pur : ils forment ainsi des aldéhydes primaires ou secondaires $C^nH^{2n}O$, en même temps que des acides $C^nH^{2n}O^2$, etc.

L'acide azotique et les divers oxydants les oxydent.

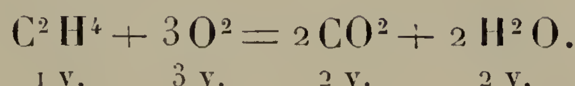
Le chlorure cuivreux acide ou ammoniacal dissout en proportion notable les carbures C^nH^{2n}.

La section des carbures incomplets du premier ordre est classée, comme plus haut, d'après la condensation du carbone.

59. *Éthylène,* C^2H^4. — Ses caractères généraux viennent d'être

signalés : particulièrement l'action immédiate du brome et l'action lente de l'acide sulfurique concentré.

Équation eudiométrique :



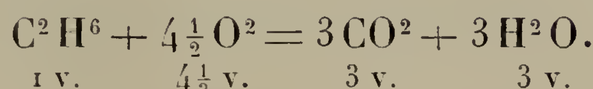
$$C^2H^4 + 3O^2 = 2CO^2 + 2H^2O.$$
1 v. 3 v. 2 v. 2 v.

60. *Dérivés.* — L'*éthylène chloré,* C^2H^3Cl, est gazeux, sa combustion produit de l'acide chlorhydrique. Le brome l'absorbe, etc.

Les dérivés de l'éthylène par addition se confondent avec ceux de l'éthane.

61. *Propylène,* C^3H^6. — Absorbable par le brome et par l'acide sulfurique concentré.

Équation eudiométrique :

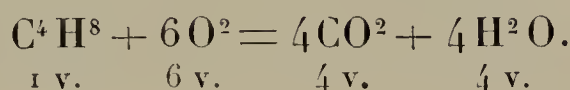


$$C^2H^6 + 4\tfrac{1}{2}O^2 = 3CO^2 + 3H^2O.$$
1 v. $4\frac{1}{2}$ v. 3 v. 3 v.

62. *Triméthylène,* C^3H^6. — Carbure isomère du propylène. Sa saturation et ses réactions générales sont les mêmes; à cela près que l'action du brome est beaucoup plus lente. Les composés formés sont isomériques avec ceux du propylène.

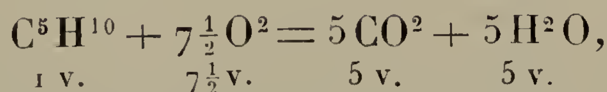
Le triméthylène, chauffé doucement sur une flamme dans une cloche courbe, se transforme peu à peu en propylène. Le même changement a lieu à froid sous l'influence du brome et de la plupart des réactifs.

63. *Butylène et isomères,* C^4H^8. — Réactions analogues à celles du propylène :

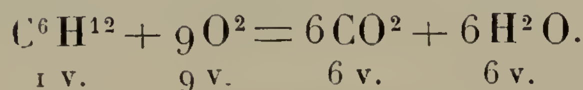


$$C^4H^8 + 6O^2 = 4CO^2 + 4H^2O.$$
1 v. 6 v. 4 v. 4 v.

64. *Pentène,* C^5H^{10}, et *hexène,* C^6H^{12}. — Liquides très volatils. Pour mémoire :



$$C^5H^{10} + 7\tfrac{1}{2}O^2 = 5CO^2 + 5H^2O,$$
1 v. $7\frac{1}{2}$ v. 5 v. 5 v.



$$C^6H^{12} + 9O^2 = 6CO^2 + 6H^2O.$$
1 v. 9 v. 6 v. 6 v.

Troisième section : Carbures incomplets du second ordre, C^nH^{2n-2}.

Ces carbures sont absorbables par le brome en formant, suivant les conditions, deux bromures : $C^nH^{2n-2}Br^2$ et $C^nH^{2n-2}Br^4$. Le premier est volatil sans décomposition, au moins jusqu'à $n = 4$.

Les carbures de cette section sont absorbés par les hydracides, en formant deux éthers : $C^nH^{2n-2}.HI$ et $C^nH^{2n-2}.2HI$.

L'acide sulfurique concentré absorbe immédiatement les carbures de cet ordre qui contiennent plus de 2 atomes de carbone, en formant à la fois des acides sulfoconjugués et des polymères.

L'acétylène seul, C^2H^2, n'est pas absorbable immédiatement. Mais il le devient dans les mêmes conditions que l'éthylène, c'est-à-dire sous l'influence d'une agitation extrêmement prolongée.

Ces réactions de l'acide sulfurique s'exercent non seulement avec l'acide pur SO^4H^2, mais aussi avec cet acide additionné d'une demi-molécule d'eau, $\frac{1}{2}H^2O$, et même d'une molécule H^2O : seulement les réactions sont alors plus lentes.

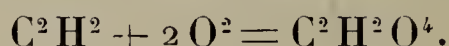
L'acide chromique, même étendu, oxyde ces carbures, avec formation d'acides $C^nH^{2n}O^2$:



$$C^2H^2 + H^2O + O = C^2H^4O^2,$$

et de composés acétoniques, ou aldéhydiques.

Le permanganate de potasse, additionné d'alcali, forme les acides bibasiques correspondants et leurs homologues inférieurs,



$$C^2H^2 + 2O^2 = C^2H^2O^4.$$

Le chlorure cuivreux acide ou ammoniacal absorbe ces carbures. Le chlorure ammoniacal conduit à distinguer deux groupes : ceux qui fournissent un précipité rouge ou jaune (acétylène, allylène, etc.) et ceux qui ne fournissent pas de précipité (isomères de l'allylène, etc.).

L'azotate d'argent ammoniacal et même neutre précipite les carbures C^nH^{2n-2}, en fournissant des dérivés métalliques. De même les sels de mercure, d'or, etc.

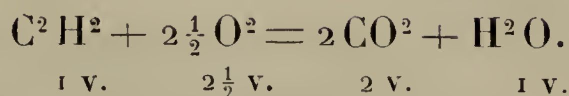
65. *Acétylène*, C^2H^2. — Gaz neutre, assez soluble dans l'eau, absorbable par le brome. Cette absorption n'est pas toujours immédiate: mais elle se produit ensuite tout d'un coup, comme si elle exigeait pour se produire la production préalable, ou la coexistence d'une trace de matière étrangère.

L'action de l'acide sulfurique concentré n'est pas non plus immédiate, ainsi qu'il vient d'être dit.

Ce qui caractérise surtout l'acétylène, c'est son absorption immédiate par le chlorure cuivreux ammoniacal, avec formation d'un précipité rouge extrêmement sensible et soluble dans l'acide chlorhydrique étendu.

L'acétylène mélangé avec le chlore, et exposé à la lumière ordinaire, détone.

Équation eudiométrique :



$$C^2H^2 + 2\tfrac{1}{2}O^2 = 2CO^2 + H^2O.$$

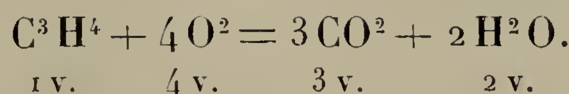
1 v. 2½ v. 2 v. 1 v.

66. *Acétylène chloré,* C^2HCl et *acétylène bromé,* C^2HBr. — Ces gaz s'enflamment spontanément au contact de l'air. Ils sont absorbables par le brome, précipitent le chlorure cuivreux ammoniacal, etc.

Le *chlorhydrate d'acétylène,* $C^2H^2.HCl$, est gazeux. On le regarde, en général, sans preuve bien positive, comme identique avec l'éthylène chloré (chlorure de vinyle).

67. *Allylène,* C^3H^4. — Propriétés semblables à celles du propylène, en ce qui touche les actions du brome et de l'acide sulfurique concentré et des hydracides en solution saturée. Précipite en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal. Il existe un gaz isomère, privé de cette dernière propriété.

Équation eudiométrique :

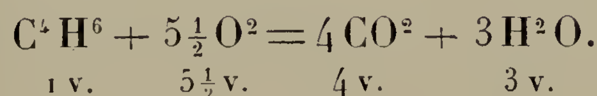


$$C^3H^4 + 4O^2 = 3CO^2 + 2H^2O.$$

1 v. 4 v. 3 v. 2 v.

68. *Crotonylène et isomères,* C^4H^6. — Liquides très volatils, absorbables par le brome, pas l'acide sulfurique concentré, par les hydracides. Le crotonylène ne précipite pas le chlorure cuivreux ammoniacal.

Équation eudiométrique :



$$C^4H^6 + 5\tfrac{1}{2}O^2 = 4CO^2 + 3H^2O.$$

1 v. 5½ v. 4 v. 3 v.

69. *Diacétylène,* C^4H^4. — Liquide très volatil, doué de propriétés analogues aux carbures non saturés :



$$C^4H^4 + 5O^2 = 4CO^2 + 2H^2O.$$

70. *Carbures,* C^5H^8 et C^5H^6; C^6H^{10} et C^6H^8. — Liquides très volatils. Chaque formule répond à plusieurs isomères : les uns appartiennent à la série des carbures non saturés; les autres sont des carbures cycliques.

Quatrième section : carbures cycliques.

71. *Benzine,* C^6H^6 (vapeur).

Insoluble dans l'eau ; très soluble dans l'alcool absolu.

Le brome absorbe cette vapeur et forme des produits de substitution liquides; produits insolubles dans l'eau que l'on peut isoler, en traitant ensuite le brome par une solution aqueuse d'acide sulfureux.

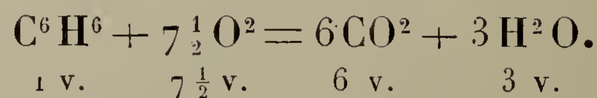
Sous l'influence de la lumière, il se forme un hexabromure cristallisé, $C^6H^6Br^6$. Avec le chlore gazeux, on a de même un hexachlorure cristallisé, $C^6H^6Cl^6$.

L'acide sulfurique concentré exerce une action lente sur la benzine, avec formation d'un acide sulfoconjugué, non scindable par simple hydratation. Le sel de potasse de cet acide, étant chauffé, fournit du phénol par distillation.

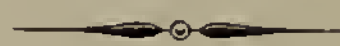
L'acide sulfurique fumant s'unit immédiatement à la benzine, en formant des acides analogues.

L'acide azotique concentré absorbe aussitôt la vapeur de benzine, en formant de la nitrobenzine caractéristique.

Équation eudiométrique :



$$\underset{1\text{ v.}}{C^6H^6} + \underset{7\frac{1}{2}\text{ v.}}{7\tfrac{1}{2}O^2} = \underset{6\text{ v.}}{6CO^2} + \underset{3\text{ v.}}{3H^2O}.$$



CHAPITRE II.

ANALYSE DES MÉLANGES GAZEUX.

Cette analyse repose sur les propriétés individuelles des gaz, envisagés isolément. Pour que le problème soit pratiquement soluble, il convient de le restreindre à l'analyse des mélanges les plus importants susceptibles de se présenter dans les opérations ordinaires de la Science ou de l'Industrie.

J'envisagerai immédiatement l'analyse quantitative.

Le gaz est supposé mesuré sur le mercure, avant et après chaque opération analytique.

Les mesures sur l'eau, dans les recherches scientifiques, n'ont lieu que pour des cas exceptionnels, tels que celui des gaz qui attaquent le mercure.

On emploie souvent les mesures sur l'eau dans l'industrie, pour l'étude des gaz peu solubles. Mais les résultats ainsi obtenus sont fort imparfaits, en raison de deux causes principales, qui sont, d'une part : la solubilité sensible dans l'eau des divers gaz hydrocarbonés; et, d'autre part, les échanges entre ces gaz avec les gaz déjà dissous par l'eau. Ce dernier ordre d'erreurs risque fort d'être aggravé lors de l'emploi des appareils industriels, usités pour les analyses expéditives, où une même solution aqueuse du réactif est mise successivement en contact avec plusieurs mélanges gazeux différents.

On indiquera d'abord, dans une première Section, l'analyse d'un certain nombre de mélanges, susceptibles d'être reconnus et séparés par le seul emploi des absorbants.

La deuxième Section sera consacrée aux mélanges entièrement analysables par combustion eudiométrique.

La troisième Section traitera des mélanges pour lesquels il est nécessaire de faire concourir la méthode des absorbants et la méthode des combustions.

On a donné plus haut (p. 168) la liste des gaz incompatibles, dont on ne saurait rechercher la coexistence permanente dans un mélange.

Rappelons d'ailleurs ce principe général, dont il convient de ne jamais s'écarter dans les analyses chimiques : l'existence réelle d'un corps simple ou composé dans un mélange ne saurait être conclue avec certitude ni d'une analyse par différence, ni de la constatation de propriétés négatives. Dans les cas de ce genre, les analyses fournissent seulement des indications, qu'il est indispensable de transformer en démonstrations : soit par l'isolement en nature du corps supposé; soit tout au moins par la vérification de plusieurs de ses propriétés positives les plus caractéristiques.

PREMIÈRE SECTION. — Mélanges étudiés par la méthode des absorbants et dissolvants.

1. *Air atmosphérique* : *Azote et oxygène.*

On traite le mélange par le pyrogallol et la potasse. Le résidu est de l'azote. On en vérifie les caractères propres. Les traces d'acide carbonique et de vapeur d'eau contenues dans l'air doivent être déterminées par les méthodes pondérales.

2. *Azote, oxygène et acide carbonique.*

On absorbe d'abord l'acide carbonique, au moyen d'un morceau de potasse humectée.

Puis, après mesure, on ajoute dans l'éprouvette même du pyrogallol en solution concentrée, lequel absorbe l'oxygène. Le résidu est de l'azote.

3. *Azote, oxygène et hydrogène sulfuré.*

On peut procéder comme dans le cas précédent, l'hydrogène sulfuré étant absorbé d'abord par la potasse. Mais il est préférable de l'absorber au moyen d'une petite quantité d'une solution saturée de sulfate de cuivre; sinon même avec des cristaux de ce sel imbibés d'eau. Il reste alors l'azote et l'oxygène.

Observons que le mélange précédent, s'il est humide, ne saurait être conservé longtemps, l'oxygène brûlant peu à peu l'hydrogène combiné au soufre.

4. *Azote, oxygène et acide chlorhydrique.*

On absorbe le gaz chlorhydrique par quelques gouttes d'eau pure, ou alcaline. On isole ces gouttes, restées adhérentes aux parois des éprouvettes; on les délaie dans un excès d'eau; puis on y vérifie l'existence du chlore au moyen de l'azotate d'argent, après avoir rendu la liqueur acide par l'acide azotique étendu et, s'il y a doute, en portant la liqueur acide à l'ébullition.

5. *Azote, oxygène et ammoniaque.*

Même marche avec l'eau pure ou acidulée.

6. *Azote, oxygène, hydrogène sulfuré et acide chlorhydrique.*

On absorbe le gaz chlorhydrique par quelques gouttes d'eau; puis l'hydrogène sulfuré par le sulfate de cuivre.

7. *Azote, oxygène, acide sulfureux.*

On absorbe le gaz sulfureux par la potasse solide, etc.

8. *Azote, oxygène, acide carbonique, hydrogène sulfuré.*

On absorbe l'hydrogène sulfuré par le sulfate de cuivre en cristaux; puis on transvase et l'on absorbe l'acide carbonique par la potasse, etc.

9. *Azote, oxygène, acide carbonique, acide chlorhydrique.*

On absorbe le gaz chlorhydrique par quelques gouttes d'eau, ou bien par du sulfate de soude cristallisé imbibé d'eau; puis on absorbe l'acide carbonique par la potasse, etc.

10. *Azote, oxygène, acide carbonique, acide sulfureux.*

On absorbe l'acide sulfureux par le bioxyde de plomb, employé en petite quantité et imbibé; puis l'acide carbonique par la potasse, etc.

11. *Azote, oxygène et acide cyanhydrique.*

On absorbe l'acide cyanhydrique par l'oxyde de mercure jaune, imbibé légèrement, etc.

Ce procédé est applicable à la rigueur, s'il y a en outre de l'acide carbonique; mais celui-ci est un peu absorbé.

12. *Azote, oxygène et sulfure de carbone.*

On absorbe la vapeur du soufre de carbone par la potasse solide imbibée d'alcool.

13. *Azote et bioxyde d'azote.*

On absorbe le bioxyde d'azote par le sulfate ferreux dissous, ou mieux par ses cristaux imbibés d'acide sulfurique concentré.

14. *Azote et vapeur nitreuse.*

On absorbe la vapeur nitreuse par la potasse.

La coexistence du gaz hypoazotique et du bioxyde d'azote n'est possible qu'en l'absence de l'eau; ce système renfermant en réalité une certaine dose d'acide azoteux dissocié. En présence de l'eau, on obtient de l'acide azoteux et du bioxyde d'azote, etc.

15. *Azote et protoxyde d'azote.*

On peut séparer grossièrement ces deux gaz au moyen de l'alcool absolu. Mais il est préférable de recourir au dosage par combustion avec l'hydrogène (*voir* plus loin p. 433).

16. *Azote, oxygène, protoxyde d'azote.*

Même observation (p. 435).

17. *Azote et bioxyde d'azote.*

On ajoute un volume connu d'oxygène, volume suffisant pour détruire tout le bioxyde : ce qui forme de la vapeur nitreuse, que l'on absorbe par la potasse. On dose l'oxygène restant, et l'azote se conclut par différence. Son volume étant ainsi connu, sa comparaison avec le volume initial (avant l'addition d'oxygène) indique le volume du bioxyde d'azote. — Observons que ce volume ne peut pas être conclu avec certitude de celui de l'oxygène absorbé tout d'abord, parce qu'il peut se former ainsi des mélanges divers d'acide azotique et azoteux, suivant les proportions relatives et les conditions de la réaction immédiate en présence de la potasse.

18. *Azote, protoxyde d'azote et bioxyde d'azote.*

On procède comme ci-dessus et il reste finalement les deux premiers gaz.

19. Un mélange d'*azote,* de *protoxyde d'azote,* de *bioxyde d'azote* et de *vapeur nitreuse* est susceptible de se produire dans l'attaque des métaux par l'acide azotique. On l'analyse au moyen de la potasse, qui absorbe la vapeur nitreuse. On transvase; puis on ajoute de l'oxygène, en opérant par petites bulles successives. Le bioxyde d'azote est ainsi changé presque entièrement en nitrite de potasse, et il reste du protoxyde d'azote et de l'azote. Ce cas, qui se présente dans beaucoup d'oxydations par l'acide azotique, est délicat. Il exige, comme confirmation, que l'on exécute (au moyen du permanganate de potasse) les dosages ultérieurs de l'acide nitreux absorbé par la potasse pendant les deux actions successives.

20. *Azote et oxyde de carbone.*

On absorbe l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux ammoniacal. Sa nature doit être confirmée par une combustion, dans laquelle il ne se forme pas d'eau.

21. *Azote, oxygène et oxyde de carbone.*

On absorbe l'oxygène par le pyrogallate alcalin, puis l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux ammoniacal.

22. *Hydrogène et oxygène.*

On absorbe l'oxygène par le pyrogallate alcalin; mais l'absence de l'azote doit être vérifiée (en brûlant l'hydrogène par l'oxygène dans l'eudiomètre).

23. *Hydrogène et oxyde de carbone.*

On absorbe l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux. L'hydrogène doit être vérifié.

24. *Acide carbonique et hydrogène* (Gaz des fermentations).

On absorbe l'acide carbonique par la potasse et l'on vérifie que le résidu brûle sans fournir d'acide carbonique.

25. *Acide carbonique et oxyde de carbone.*

On absorbe l'acide carbonique par la potasse et l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux.

26. *Acide carbonique, oxyde de carbone, oxygène et azote.*

On absorbe l'acide carbonique par la potasse, l'oxygène par le pyrogallate de potasse, l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux acide.

Il paraît inutile de multiplier ces exemples; la marche générale des analyses étant clairement définie pour les cas analogues.

DEUXIÈME SECTION. — Mélanges étudiés par la méthode de combustion.

§ 1. — MÉTHODE.

Les exemples qui précèdent montrent comment on doit procéder dans la plupart des cas où n'interviennent pas des gaz combustibles.

La méthode de combustion, ou méthode eudiométrique proprement dite, consiste en principe à mélanger un volume connu de gaz combustibles et spécialement de gaz hydrocarbonés, avec un excès d'oxygène; ce volume connu étant en excès aussi faible que possible. On fait alors détoner instantanément le mélange, par une ou deux fortes étincelles électriques au plus, et l'on mesure la diminution de volume.

On détermine le volume de l'acide carbonique produit, en l'absorbant par la potasse.

Puis on absorbe l'excès d'oxygène par le pyrogallate alcalin.

Le résidu est de l'azote.

Pour plus de rigueur, on peut déterminer l'excès d'oxygène dans le résidu en le brûlant avec addition d'hydrogène.

Le mélange à analyser doit toujours être débarrassé préalablement d'acide carbonique.

Dans les cas où le mélange examiné est formé par de l'azote ou de l'air, en proportion trop forte pour brûler dans l'eudiomètre, on y ajoute son volume de gaz tonnant, en même temps que l'oxygène; ce qui détermine une combustion complète, pourvu que la température en soit suffisamment élevée.

Énumérons les cas principaux qui peuvent se présenter dans l'analyse des mélanges de gaz hydrocarbonés.

Voici d'abord le principe général.

Équation eudiométrique. — Soient x, y, z les volumes respectifs de plusieurs gaz hydrocarbonés, mélangés envisagés séparément, sans gaz non combustible; le volume total A sera :

$$x + y + z + \ldots = A,$$

volume initial, supposé entièrement combustible et sec.

On ajoute au mélange un certain volume d'oxygène sec B, tel qu'il représente un excès, faible d'ailleurs, de la dose d'oxygène nécessaire pour la combustion complète (dose estimée d'après des essais préliminaires) : ce qui fournit un mélange A + B.

On le fait détoner dans l'eudiomètre; ce qui fait disparaître les gaz combustibles et produit une certaine dose de gaz carbonique.

Le volume, après explosion, étant R, la contraction sera

$$A + B - R = C.$$

On doit tenir compte de la tension de la vapeur d'eau, si le mélange initial renfermait de l'hydrogène libre ou combiné. Dans ce dernier cas, on dessèche le gaz final avec une goutte d'acide sulfurique. Puis on procède à l'analyse.

On détermine au moyen d'un fragment de potasse humide l'absorption de l'acide carbonique.

Les trois quantités, volume initial A, contraction C, volume de l'acide carbonique F, constituent les trois équations eudiométriques.

La dose de l'oxygène employé est égale à C + F — A.

Dans tous les cas, comme contrôle, il est bon de déterminer la dose d'oxygène demeurée libre dans le gaz restant; ce qui se fait, soit en absorbant l'oxygène par le pyrogallate de potasse; et mieux en le mélangeant avec deux fois son volume d'oxygène et le faisant détoner.

On reconnaît par là si la dose initiale d'oxygène employée était suffisante pour une combustion totale. Autrement, l'on ne trouverait plus d'oxygène dans le résidu et il faudrait recommencer toute l'analyse.

Quand tous les gaz initiaux, ou intermédiaires, sont saturés de vapeur d'eau, il est inutile d'éliminer celle-ci, les rapports entre les gaz étudiés demeurant les mêmes que s'ils étaient secs.

Gaz entièrement combustible. — Si le mélange employé est entièrement combustible, il ne doit rester aucun gaz, soit après l'action du pyrogallate de potasse; soit après explosion du résidu en présence d'un volume d'hydrogène double de ce résidu. S'il y a eu un excès d'hydrogène dans ce dernier essai, on le constate d'après les rapports de volumes disparus.

Gaz incomplètement combustible. — Dans le cas où, la combustion étant complète et l'oxygène excédent éliminé, il existe un résidu, on le mesure. Ce résidu est nécessairement de l'azote : soit préexistant dans le mélange; soit produit par la combustion d'un gaz azoté (ammoniaque, méthylamine, cyanogène, acide cyanhydrique, etc.).

Mais l'existence réelle de ces différents gaz doit être établie préalablement dans le mélange par des analyses quantitatives convenables, absorption par les alcalis, etc. Ceci donne lieu à une discussion spéciale.

On doit éliminer au préalable l'acide carbonique, qui pourrait être renfermé dans le mélange primitif, et vérifier si ce mélange ne contient pas d'oxygène libre; ce qui peut arriver dans un gaz mélangé d'air. On s'en assure avec le pyrogallate de potasse, ou avec le chlorure cuivreux ammoniacal : réactifs qui permettent de doser l'oxygène resté libre. Dans tous les cas, s'il y avait un mélange d'air, on se rappellera qu'un semblable mélange répond à un rapport connu entre l'azote et l'oxygène excédent : ce qui constitue une vérification.

§ 2. — Équations eudiométriques des gaz hydrocarbonés.

Le Tableau suivant indique les données volumétriques relatives aux gaz hydrocarbonés, combustibles, neutres, ainsi qu'aux vapeurs du même ordre rencontrées dans les analyses :

	A = 1.	B Oxygène employé.	C Contraction.	F Acide carbonique.
Hydrogène	H^2	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	0
Oxyde de carbone	CO	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
Formène ou méthane	CH^4	2	2	1
Aldéhyde méthylique	CH^2O	1	1	1
Oxyde de méthyle	$(CH^3)^2O$	3	2	2
Ethane	C^2H^6	$3\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	2
Ethylène	C^2H^4	3	2	2
Oxyde de méthyléthyle	$(CH^3.C^2H^5)O$	$4\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	3
Acétylène	C^2H^2	$2\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	2
Oxyde d'éthylène et aldéhyde	C^2H^4O	$2\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	2
Ether ordinaire	$(C^2H^5)^2O$	6	3	4
Propane	C^3H^8	5	3	3
Propylène	C^3H^6	$4\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	3
Allylène	C^3H^4	4	2	3
Butane	C^4H^{10}	$6\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	4
Butylène	C^4H^8	6	3	4
Butine	C^4H^6	$5\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	4
Diacétylène	C^4H^4	5	2	4
Pentane	C^5H^{12}	8	4	5
Pentène	C^5H^{10}	$7\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	5
Pentine	C^5H^8	7	3	5
Hexane	C^6H^{14}	$9\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	6
Hexène	C^6H^{12}	9	4	6
Hexine	C^6H^{10}	$8\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	6
Carbure intermédiaire	C^6H^8	8	3	6
Benzine	C^6H^6	$7\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$	6

§ 3. — Gaz oxycarbonés.

On a compris, dans le Tableau précédent, non seulement les hydrocarbures, mais aussi les gaz oxycarbonés. Il est utile d'examiner la chose de plus près. En effet, en toute rigueur, ce Tableau devrait comporter la mesure du volume gazeux de l'eau produite dans la combustion; ce qui éviterait toute confusion entre les gaz qui dif-

fèrent entre eux par les éléments de l'eau, tels que l'éthylène C^2H^4 et l'éther méthylique $(CH^3)^2O$ par exemple ; ou bien encore, l'acétylène C^2H^2 et l'oxyde d'éthylène C^2H^4O. En principe, cette mesure est possible, à la condition de chauffer l'eudiomètre à la température de 100° (p. 121).

Mais en pratique il n'est possible d'opérer ainsi qu'avec des eudiomètres à parois assez minces pour ne se rompre sous l'influence subite d'un semblable échauffement. Il convient ensuite d'observer cette condition, qu'il convient alors de produire l'étincelle d'inflammation par l'introduction de fils de platine mobiles, et non de fils soudés au verre, dont la soudure ne résisterait guère à l'échauffement. D'ailleurs un semblable eudiomètre, opérant à 100°, ne pourra guère être clos facilement par une soupape.

Ajoutons, en outre, que la mesure devra être faite dans l'eudiomètre maintenu ainsi chauffé ; c'est-à-dire à travers la double paroi du cylindre enveloppant et rempli de vapeur d'eau : ce qui ne comporte pas une grande précision.

L'opération en comporte d'autant moins que les eudiomètres destinés à brûler les carbures d'hydrogène renfermant plusieurs atomes de carbone devront être très épais pour résister aux fortes pressions de l'explosion : ce qui en rend la graduation incertaine.

En effet, on ne pourrait opérer avec des eudiomètres à mince paroi, comme le faisait Bunsen, que si l'on diluait le mélange explosif dans plusieurs fois son volume de gaz inerte, afin d'atténuer ces pressions ; mais on diminue alors d'autant la précision, en proportion du volume inerte surajouté, ce qui la rend illusoire.

En raison de ces circonstances, la mesure exacte à 100° du volume gazeux de la vapeur d'eau produite dans les eudiomètres constitue une prescription plus théorique que pratique, pour les cas usuels.

Il convient aussi d'examiner, avant d'aller plus loin, jusqu'à quel point la méthode de combustion eudiométrique est applicable à des gaz combustibles renfermant d'autres éléments que le carbone, l'hydrogène et l'oxygène : c'est ce que nous allons faire.

§ 4. — Gaz azotocarbonés.

Soient d'abord les gaz azotés. Ceux que nous avons signalés dans les pages précédentes sont les suivants :

Gaz ammoniac, AzH^3 ; méthylamine $(CH^3)AzH^2$ et congénères ; cyanogène, C^2Az^2 ; acide cyanhydrique (vapeur) $CAzH$; éther méthylnitreux, CH^3AzO^2.

Ce groupe de gaz est absorbable par les solutions acides ou alcalines : ce qui ne permet pas de les confondre avec les précédents. Cependant il paraît utile d'en donner les équations eudiométriques; ces équations comportant la mise en liberté de l'azote, lequel peut toujours être mesuré après détonation; à la condition bien entendu que le mélange à brûler ne contienne pas d'azote libre auparavant (ou qu'il en contienne une dose très exactement connue).

	A = 1.	Oxygène.	Acide carbonique.	Azote.
Gaz ammoniac	AzH^3	$\frac{3}{4}$	0	1
Méthylamine	$AzH^2(CH^3)$	$3\frac{1}{4}$	1	1
Nitrite de méthyle	$CH^3(AzO^2)$	$\frac{3}{4}$	1	1
Acide cyanhydrique	$CHAz$	$1\frac{1}{4}$	1	1
Cyanogène	C^2Az^2	2	2	2

§ 5. — Gaz hydrocarbonés combustibles, renfermant du chlore, du fluor, du soufre, ou d'autres éléments.

Tels sont les éthers chlorhydriques, bromhydriques, iodhydriques, fluorhydriques et analogues, et différentes vapeurs sulfurées de liquides très volatils (mercaptans méthylique et éthylique, etc.).

Ces gaz et ces vapeurs, mélangés d'oxygène en proportion convenable, détonent dans l'eudiomètre et l'on peut calculer en principe la dose nécessaire pour une combustion totale. Mais il se produit en fait, au moment de la condensation consécutive à la combustion, divers corps simples ou composés solides, liquides, ou dissous : en raison de cette circonstance, les mesures rigoureuses ne présentent pas de garanties suffisantes.

En effet, sous l'influence de l'oxygène en excès, il y a partage des éléments de l'oxygène entre les différents éléments du gaz initial. Ce partage se produit même avec les *gaz chlorés :* une portion sensible du chlore étant mise en liberté.

En outre, le gaz chlorhydrique qui prend naissance alors se condense en partie, sous forme de combinaison avec l'eau formée simultanément : ce qui rend toute mesure exacte impossible.

Lorsqu'on opère avec les *gaz bromés,* il y a à la fois mise à nu d'une forte proportion de brome et condensation partielle du gaz bromhydrique combiné avec l'eau de la réaction.

Avec les *gaz iodés* seuls, un calcul à peu près exact serait possible, l'iode étant mis presque entièrement en liberté, sans production de

gaz iodhydrique bien sensible,



$$CH^3I + \frac{7}{4}O^2 = CO^2 + 1\frac{1}{2}H^2O + I.$$

Au contraire, les *éthers fluorhydriques* seuls ne paraissent pas donner lieu à un partage de ce genre. Mais, par contre, l'acide fluorhydrique s'unit à l'eau formée simultanément, en s'y condensant en partie. Et même une autre portion de cet acide attaque le verre des vases, qui l'absorbe sous forme de fluosilicate.

Soient encore les *vapeurs sulfurées,* telles que celles du mercaptan. Leur combustion totale donne naissance à de l'acide sulfureux. Mais ce gaz demeure toujours mélangé avec une dose notable d'acide sulfurique, lequel se condense en se combinant avec l'eau produite par la combustion. Les mesures exactes des volumes gazeux sont dès lors à peu près impraticables; d'autant plus qu'en présence d'un excès d'oxygène la transformation du gaz sulfureux en acide sulfonique se poursuit lentement.

§ 6. — Gaz combustibles non carbonés, renfermant de l'hydrogène associé a d'autres éléments combustibles.

Ce cas offre une grande importance dans les applications. En effet, les gaz formés par l'union de l'hydrogène avec les métalloïdes combustibles sont tous susceptibles d'être brûlés dans l'eudiomètre, sous l'influence de l'étincelle, après addition d'oxygène. Tels sont les hydrogènes sulfuré, sélénié, phosphoré, arsénié, silicé.

Mais on rencontre des difficultés analogues aux précédentes, lorsqu'il s'agit d'opérer des mesures eudiométriques exactes avec ces différents gaz.

En effet, la combustion de l'*hydrogène sulfuré* forme à la fois de l'eau, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique; en outre, elle est le plus ordinairement accompagnée par un certain dépôt de soufre non brûlé.

Lorsqu'on opère avec les *hydrogènes sélénié, telluré, arsénié, silicé,* il est également difficile d'éviter le dépôt d'une partie du métalloïde, dépôt simultané avec celui des produits de son oxydation.

L'*hydrogène phosphoré* brûle au contraire très vivement. Mais il fournit en général un mélange des acides phosphorique et phosphoreux. Le mélange de l'oxygène avec l'hydrogène phosphoré est d'ailleurs sujet à détoner spontanément.

On a cru devoir entrer dans les détails généraux qui précèdent, afin de bien définir le caractère et la portée de la méthode eudiométrique,

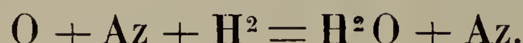
et les conditions où elle est susceptible d'une application régulière. En raison de l'importance et de l'étendue de cette application aux études de Chimie minérale et organique, nous croyons utile d'en examiner avec plus de particularités l'emploi, pour l'analyse des mélanges gazeux usuels.

§ 7. — Exemples de mélanges gazeux analysables par combustion, ces mélanges ne renfermant pas de carbures d'hydrogène.

1. *Mélange d'oxygène* (y) *et d'azote* (z) :

$$y + z = A.$$

On ajoute au gaz deux fois son volume d'hydrogène et l'on fait détoner :



$$O + Az + H^2 = H^2O + Az.$$

La proportion d'oxygène contenue dans le mélange est représentée par le tiers de la contraction observée :

$$y = \tfrac{1}{3}C.$$

Il reste un mélange d'azote et d'hydrogène; ce dernier étant égal au volume introduit diminué des deux tiers de la contraction.

Si la proportion d'oxygène est très petite, la combustion est nulle ou incomplète. On pare à cet inconvénient, en ajoutant à l'avance au mélange mesuré d'oxygène, d'azote et d'hydrogène un certain volume de gaz tonnant, et l'on vérifie la combustibilité du système. Le calcul est le même, attendu qu'on n'a pas à tenir compte du volume de gaz tonnant proprement dit surajouté.

On doit toujours vérifier que la proportion d'hydrogène introduite a été suffisante pour déterminer la combustion totale de l'oxygène : ce qui se fait, après la combustion, au moyen du pyrogallate de potasse. A cet égard, on se contente souvent de vérifier que le gaz résidu est combustible : ce qui se voit aisément, si l'azote n'est pas en trop grand excès par rapport à l'hydrogène restant.

Observons que, dans ces conditions, comme dans toute combustion où l'azote est présent, il se forme toujours au moment de la combustion de petites quantités d'acide azotique : ce qui ne permet pas aux analyses de dépasser une précision supérieure à quelques millièmes [1].

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XXI, p. 145-202.

Cette remarque s'applique aussi aux exemples suivants :

2. *Mélange d'hydrogène* (x) *et d'azote* (z) :

$$x + z = \text{A}.$$

On opère comme dans le cas précédent, en ajoutant au gaz la moitié de son volume d'oxygène, au lieu d'hydrogène. Le volume de l'hydrogène brûlé est représenté par les deux tiers de la contraction :

$$x = \tfrac{2}{3}\text{C}, \qquad y = \text{A} - \tfrac{2}{3}\text{C}.$$

Si la proportion d'hydrogène est très petite, on est obligé d'ajouter une certaine quantité de gaz tonnant pour rendre le mélange explosible. Après l'explosion, on vérifie, dans tous les cas, au moyen du pyrogallate de potasse, que le résidu R renferme un excès d'oxygène. Au besoin, on pourrait déterminer cet excès, en faisant la combustion du résidu avec de l'hydrogène.

3. *Mélange d'hydrogène et d'oxygène :*

$$x + y = \text{A}.$$

On mesure le gaz et l'on y fait passer l'étincelle. Les deux tiers de la contraction représentent l'hydrogène brûlé, le tiers l'oxygène employé à la combustion.

On vérifie si le résidu est composé d'hydrogène ou d'oxygène, en essayant s'il est combustible, ou s'il est absorbable par le pyrogallate. Au besoin, on peut faire l'analyse par combustion de ce résidu, en l'additionnant d'oxygène, ou d'hydrogène, suivant les cas.

4. *Mélange d'hydrogène, d'oxygène et d'azote :*

$$x + y + z = \text{A}.$$

On procède comme dans le cas précédent.

Après avoir fait passer l'étincelle, il reste un volume R.

La contraction $\text{C} = \text{A} - \text{R}$.

On vérifie si le résidu contient, outre l'azote, un excès d'hydrogène, ou un excès d'oxygène. Ce résidu est alors lui-même dosé par une seconde combustion, après addition d'un volume connu soit d'hydrogène D, soit d'oxygène B.

Si la seconde combustion avec l'hydrogène donne une combustion avec contraction C′, on en conclut l'excès d'oxygène restant, soit

$$\tfrac{1}{3}\text{C}',$$

et l'oxygène total

$$\tfrac{1}{3}(C + C') = y;$$

l'hydrogène étant

$$\tfrac{2}{3}C.$$

Si au contraire la combustion dernière, faite avec l'oxygène, produit la contraction C″, l'hydrogène total sera

$$\tfrac{2}{3}(C + C'') = x,$$

et l'oxygène

$$\tfrac{1}{3}C = y;$$

z est le reste.

5. *Mélange d'oxygène* (y) *et d'oxyde de carbone* (v) :

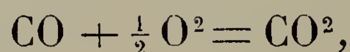
$$y + v = A.$$

On fait détoner le mélange mesuré; on mesure la contraction C; on absorbe dans le résidu l'acide carbonique formé, au moyen de la potasse humectée : on mesure cette absorption F.

Le volume de l'oxyde de carbone brûlé est égal à celui de l'acide carbonique produit :

$$v = F.$$

On pourrait à la rigueur se passer de la mesure de l'acide carbonique formé; car, d'après l'équation



$$CO + \tfrac{1}{2}O^2 = CO^2,$$

3 volumes se condensent en 2 volumes :

$$v = 2C;$$

le volume de l'oxyde de carbone est donc le double de la contraction observée. Cependant il est plus sûr de mesurer l'acide carbonique, et de vérifier ensuite si le résidu est bien de l'oxygène.

La combustion de l'oxyde de carbone peut être incomplète, si les étincelles électriques sont très faibles. Il arrive même qu'elle ne se produise pas du tout, si la proportion d'oxyde de carbone est minime. Par suite, il y a avantage à ajouter au mélange combustible du gaz tonnant, de façon à élever le plus possible la température du système en combustion.

6. *Mélange d'azote* (z) *et d'oxyde de carbone* (v) :

$$z + v = A.$$

On ajoute au mélange un volume mesuré d'oxygène B et une certaine quantité de gaz tonnant; puis on fait détoner. Le volume de l'oxyde de carbone est double de la contraction :

$$v = 2\,C,$$

et égal au volume de l'acide carbonique formé,

$$v = F, \qquad z = A - v.$$

7. *Mélange d'hydrogène* (x) *et d'oxyde de carbone* (v) :

$$x + v = A.$$

On ajoute un volume d'oxygène mesuré B, égal au volume du mélange, ou un peu plus. On fait détoner : il se produit une contraction C. On mesure le volume du gaz carbonique F dans le résidu.

La contraction produite par la combustion de l'hydrogène est $\frac{3}{2}x$; celle produite par la combustion de l'oxyde de carbone est $\frac{1}{2}v$. On a donc les deux équations

$$\frac{3}{2}x + \frac{1}{2}v = C,$$
$$v = F,$$

et il y a une vérification.

Pour un mélange renfermant peu d'hydrogène, il est bon de vérifier que tout l'oxyde de carbone est brûlé. On procède donc à une nouvelle combustion sur le résidu renfermant un excès d'oxygène, et auquel on ajoute du gaz tonnant. S'il y a une contraction supérieure à celle du mélange tonnant et production d'un peu d'acide carbonique, on possède les données de la correction.

8. *Mélange d'azote* (z), *d'oxygène* (y) *et d'oxyde de carbone* (v) :

$$z + y + v = A.$$

On ajoute du gaz tonnant, si l'azote est supposé en forte proportion par rapport à l'oxyde de carbone.

Premier cas. — Supposons d'abord que le mélange contienne assez d'oxygène pour brûler tout l'oxyde de carbone.

Après la détonation, on observe une contraction C et il se forme une quantité d'acide carbonique F. On a

$$v = F,$$
$$v = 2\,C.$$

Il y a une vérification et il reste l'azote (z) avec l'excès d'oxygène (y):

$$z + y' = A'.$$

On ajoute alors un excès d'hydrogène D (plus un peu de gaz tonnant au besoin). On fait détoner et l'on observe une nouvelle contraction C'.

L'excès d'oxygène :

$$y' = \tfrac{1}{3} C'.$$

L'oxygène initial :

$$y = \tfrac{1}{3}(C + C').$$

Dès lors l'azote

$$z = A - v - y.$$

Second cas. — Si l'oxyde de carbone prédomine dans le mélange par rapport à l'oxygène, sa combustion n'est pas totale et il ne reste pas d'oxygène après la première opération. Dans ce cas, on recommence et il faut ajouter avant la combustion un excès d'oxygène B. On a alors de même

$$v = F',$$
$$v = 2C',$$
$$y + B = \tfrac{1}{3} C';$$

d'où la valeur de y et par suite celle de l'azote.

On vérifie que les combustions ont été totales, en ajoutant au résidu du gaz tonnant, en faisant détoner, et en s'assurant qu'il n'y a point d'autre changement de volume que celui répondant à la disparition du gaz tonnant.

9. *Mélange d'azote* (z), *d'oxygène* (y), *d'hydrogène* (x) *et d'oxyde de carbone* (v) :

$$z + y + x + v = A.$$

Premier cas. — Supposons que le volume initial de l'oxygène soit suffisant pour brûler totalement l'hydrogène et l'oxyde de carbone.

On fera détoner.

C étant la contraction et F l'acide carbonique :

$$\tfrac{3}{2} x + \tfrac{1}{2} v = C,$$
$$v = F,$$

d'où résulte la valeur de x, hydrogène.

L'oxygène consommé

$$y_1 = \tfrac{1}{3}(x + v).$$

On ajoute au résidu un certain volume d'hydrogène D et l'on fait

détoner; le tiers de la contraction C′ représente l'oxygène restant :

$$\frac{C'}{3} = y'.$$

L'oxygène initial : $y = y_1 + y'$;

Enfin l'azote : $z = A - (v + x + y)$.

Si ce résidu ne brûlait pas, on recommencera la dernière opération avec addition de gaz tonnant.

Deuxième cas. — Dans le cas où le résultat définitif accuse l'insuffisance de l'oxygène initial, c'est qu'il y a combustion imparfaite de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone. On peut alors compléter la combustion du résidu après addition d'oxygène.

Mais il est préférable de recommencer toute l'opération, après l'addition d'un volume connu et suffisant d'oxygène, B.

On peut d'ailleurs éviter ces tâtonnements, en s'assurant dès le début de la proportion de l'oxygène, sur un échantillon séparé du mélange, au moyen du pyrogallate de potasse. Ce renseignement étant acquis, on ajoute alors à une autre fraction du mélange primitif un volume bien connu et suffisant d'oxygène, et l'on procède comme plus haut. A la rigueur, on pourrait après la combustion procéder à l'absorption de l'oxygène excédent par le pyrogallate : estimation moins exacte que celle par combustion, mais qui suffit dans la plupart des cas.

L'oxyde de carbone pourrait être estimé (après absorption de l'oxygène) au moyen du chlorure cuivreux; mais il faudrait toujours déterminer finalement l'hydrogène par combustion. Cette méthode mixte sera étudiée dans la quatrième Section.

§ 8. — Mélanges renfermant du protoxyde d'azote.

1. *Protoxyde d'azote* (w) *et hydrogène* (x)

$$x + w = A$$

Pour avoir la certitude d'une destruction totale du protoxyde d'azote, d'après l'équation



$$Az^2O + H^2 = Az^2 + H^2O,$$

on ajoute au mélange son volume d'hydrogène et l'on fait détoner : ce qui donne une contraction C égale à w.

$$w = C, \qquad x = A - C.$$

On vérifie que le résidu est un simple mélange d'azote et d'hydrogène.

2. *Protoxyde d'azote* (w) *et oxygène* (y),

$$w + y = A.$$

On ajoute au mélange un peu plus de deux fois son volume d'hydrogène exactement mesuré, D. On fait détoner; ce qui laisse de l'eau, de l'azote w, plus l'hydrogène non brûlé :

$$C = 3y + w.$$

D'où

$$w = A - y,$$

$$y = \frac{C - A}{2}.$$

3. *Protoxyde d'azote* (w), *oxygène* (y) *et hydrogène* (x),

$$w + x + y = A.$$

On fait un essai préliminaire, pour vérifier s'il y a combustion et s'il reste un excès d'oxygène libre. Si cette condition n'est pas remplie, on ajoute un excès convenable d'oxygène, B, et l'on fait détoner (*première combustion*).

Puis, après avoir fait les mesures convenables pour déterminer C', le résidu R est additionné d'hydrogène, D, et soumis à une *seconde combustion,* pour déterminer l'excès d'oxygène inemployé.

Le second résidu R' est *nécessairement* de l'azote, renfermant un excès d'hydrogène. On détermine cet excès par une *troisième combustion,* exécutée avec addition d'oxygène, B'.

Ces mesures étant faites, on peut calculer les trois quantités w, x et y.

Dans ce calcul, on n'a fait aucune hypothèse sur la répartition entre l'oxygène et le protoxyde d'azote de l'action comburante exercée au début sur l'hydrogène.

Le calcul serait plus simple, s'il était permis d'admettre que le protoxyde d'azote a été entièrement détruit par la première combustion, phénomène qui dépend de la température produite.

4. *Protoxyde d'azote* (w), *hydrogène* (x) *et azote* (z)

$$w + x + z = A.$$

On ajoute un volume d'hydrogène égal à A et l'on fait détoner

$$C = w.$$

Le résidu est additionné de la moitié de son volume d'oxygène et l'on fait détoner de nouveau.

On obtient ainsi le volume d'hydrogène non employé, et par différence l'azote z.

3. *Protoxyde d'azote* (w), *oxygène* (y) *et azote* (z)

$$w + y + z = A.$$

On ajoute au mélange son volume d'hydrogène et l'on fait détoner une première fois,

$$w + 3y = C.$$

Après détonation, au résidu mesuré R, qui contient seulement de l'hydrogène et de l'azote, on ajoute de l'oxygène en dose convenable et l'on fait détoner une seconde fois : ce qui fournit l'hydrogène restant par différence.

Le volume de l'hydrogène restant constitue une vérification.

On peut se poser divers autres problèmes pour les mélanges renfermant du protoxyde d'azote. Mais la nécessité d'opérer deux et trois combustions successives rend les calculs peu précis, à cause des limites d'erreur que chacune de ces déterminations comporte. C'est pourquoi il est plus exact et plus sûr, dans les cas de ce genre, de faire concourir les réactifs absorbants et les mesures eudiométriques.

§ 9. — Mélanges renfermant du formène.

1. *Hydrogène* (x) *et formène* (φ)

$$x + \varphi = A.$$

On ajoute un excès d'oxygène, B, et l'on fait détoner.

Contraction : $\frac{3}{2}x + 2\varphi = C.$

Acide carbonique : $\varphi = F.$

D'où $x = A - F.$

Volume de l'oxygène consommé : $\frac{1}{2}x + 2\varphi = V.$

$$A + V = C + F.$$

Le volume total mis en expérience est égal à la somme de l'acide carbonique et de la contraction : relation générale pour tous les mélanges de carbures d'hydrogène, d'hydrogène libre et d'oxyde de carbone.

2. *Oxyde de carbone et formène*

$$v + \varphi = A.$$

Combustion par l'oxygène.

Contraction : $\frac{1}{2} v + 2\varphi = C$.

Acide carbonique : $v + \varphi = F$.

3. *Mélange d'azote* (z), *d'oxygène* (y) *et de formène* (φ).

$$z + y + \varphi = A.$$

Si l'oxygène préexistant ne suffit pas pour tout brûler, on en ajoute un excès connu, B. On détermine la combustion, on mesure la contraction :

$$2\varphi = C$$

et l'acide carbonique : $F = \varphi$.

On ajoute ensuite un excès d'hydrogène au résidu R et l'on fait détoner; ce qui fournit l'oxygène restant et, par différence, l'azote.

Il y a une vérification.

4. *Mélange d'azote* (z), *de formène* (φ), *d'oxygène* (y) *et d'hydrogène* (x).

$$x + y + z + \varphi = A$$

Si l'oxygène est suffisant, on procède immédiatement à la combustion, après avoir ajouté, s'il y a lieu, du gaz tonnant. Si l'oxygène est insuffisant, on ajoute une quantité B de ce gaz. On mesure la contraction C et l'acide carbonique F :

$$\frac{3}{2} x + 2\varphi = C,$$

et

$$\varphi = F.$$

D'où l'on tire x.

Le volume d'oxygène consommé est

$$\frac{x}{2} + 2\varphi.$$

Il reste alors un mélange d'oxygène et d'azote, que l'on analyse séparément.

On en déduit l'azote par différence.

5. *Mélange d'azote* (z), *d'oxyde de carbone* (v), *d'hydrogène* (x), *de formène* (φ) *et d'oxygène* (y).

$$x + z + v + \varphi + y = A.$$

Supposons toujours l'oxygène en quantité suffisante, ou augmenté, s'il est besoin, d'une quantité additionnelle B connue. Après détonation, on mesure C et F.

On a trois équations. Le gaz résidu, après absorption de l'acide carbonique, renferme l'azote z et de l'oxygène, que l'on détermine par une seconde combustion, exécutée avec addition d'hydrogène : ce qui fournit trois nouvelles équations, déterminant l'oxygène restant et l'azote.

Le problème est entièrement déterminé, et même il comporte une équation de vérification.

§ 10. — Mélanges renfermant des composés hydrocarbonés plus condensés que le formène.

Nous avons exposé en détail comment, par la méthode des combustions eudiométriques, on effectue l'analyse des mélanges renfermant du formène et de l'oxyde de carbone : seuls, ou associés avec de l'oxygène et de l'azote. La même méthode s'applique aux mélanges renfermant un seul gaz défini, ou vapeur hydrocarbonée quelconque, autre que le formène : à la condition, bien entendu, qu'il n'existe dans le gaz étudié aucun autre élément que le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. Le mélange pourrait cependant contenir de l'azote combiné, lequel s'ajouterait à l'azote libre par l'effet de la première combustion. La somme des volumes gazeux ainsi obtenue, depuis le début jusqu'à la fin de la deuxième combustion, surpasserait alors la somme initiale A, précisément du volume de l'azote combiné : ce qui permettrait de faire entrer en jeu l'équation de vérification applicable aux gaz exempts d'azote combiné.

Ceci étant établi, remplaçons le *formène* par l'*éthane :* ceci reviendra à substituer aux trois équations eudiométriques du formène (volume de ce gaz; volume de l'acide carbonique produit par sa combustion; condensation produite par la combustion; et volume de l'oxygène nécessaire pour la combustion) les trois équations relatives à l'éthane.

Les calculs demeurent les mêmes que pour tout système constitué par le méthane, l'oxyde de carbone, l'hydrogène, seuls ou mélangés avec l'azote et l'oxygène; toujours à la condition de remplacer les équations du formène par celles de l'éthane.

Seulement, dans le cas des systèmes ne renfermant ni oxyde de carbone, ni formène, ni aldéhyde méthylique, ou composés d'un atome de carbone, le volume de l'acide carbonique produit par la combustion sera double de celui de l'éthane brûlé.

Mêmes conclusions et rapports numériques pour l'éthylène, l'acétylène, l'éther méthylique, l'oxyde d'éthylène et la vapeur d'aldéhyde, substitués au formène.

Les mélanges contenant le propane et les carbures et vapeurs contenant trois atomes de carbone, sans oxyde de carbone, ni composés à deux atomes de carbone ou à un atome de carbone, se calculent de même : sauf ceci, que le volume de l'acide carbonique produit par la combustion sera triple du volume des carbures générateurs, etc.

Observations semblables pour les combustions des gaz et vapeurs contenant quatre atomes de carbone : le volume de l'acide carbonique produit par la combustion étant quadruple du volume du gaz hydrocarboné. Avec les gaz et vapeurs à cinq atomes de carbone, il se produit un volume d'acide carbonique quintuple; avec les gaz et vapeurs à six atomes de carbone, il se produit un volume d'acide carbonique sextuple, etc.

Cette *proportionnalité entre le volume de l'acide carbonique produit par la combustion et la condensation du carbone dans le carbure initial* constitue un théorème capital, afférent à l'analyse eudiométrique des gaz et vapeurs hydrocarbonés. Elle équivaut dans une certaine mesure à la détermination de leur densité de vapeur; dans tous les cas, elle en détermine le nombre d'atomes constitutifs; toutes les fois du moins que le mélange gazeux analysé ne contient qu'un seul composé hydrocarboné. J'ai eu souvent occasion de tirer parti de ce théorème dans l'étude de la synthèse des carbures d'hydrogène, obtenus soit par réduction au moyen de l'acide iodhydrique (¹), soit

(¹) *Les carbures d'hydrogène,* t. III, p. 56, 73, 76, etc.

par distillation sèche des formiates et acétates (¹), et dans diverses autres réactions.

Dans le cas où un mélange renferme plusieurs composés hydrocarburés contenant le même nombre d'atomes, le volume de l'acide carbonique qu'il fournira par combustion sera également proportionnel au nombre des atomes de carbone, supposé identique pour tous.

Enfin, s'il existe dans le mélange plusieurs composés carbonés de condensation atomique différente, le volume de l'acide carbonique représentera une moyenne, laquelle dépendra du coefficient de condensation de chacun d'eux, multiplié par son rapport à la somme totale des volumes des gaz carbonés.

Examinons de plus près la circonstance de gaz carbonés multiples, contenus dans un mélange, et mettons de côté, pour simplifier, la détermination de l'azote et de l'oxygène libres dans le mélange; cette détermination s'effectuant par une seconde combustion eudiométrique. Nous écarterons aussi la préexistence de l'acide carbonique, supposé déterminable au préalable.

Soit donc un mélange contenant uniquement des gaz combustibles. Nous avons trois équations eudiométriques; nous pourrons donc en principe déterminer la proportion de trois gaz, — dans tout mélange qui n'en contiendra pas davantage, — en faisant intervenir dans le calcul les caractéristiques eudiométriques de chacun de ces gaz; pourvu, bien entendu, que leur existence individuelle soit établie par des épreuves qualitatives convenables et qu'il n'en existe pas davantage que trois.

Toutefois, il convient d'ajouter qu'il peut exister une certaine ambiguïté dans ce genre de déterminations, en raison de l'existence des mélanges gazeux isomères.

On dira plus loin comment cette ambiguïté peut être résolue sans trop grande difficulté, par l'emploi simultané des dissolvants et des combustions.

Une autre cause d'incertitude, ou plutôt de limitation à la certitude, se présente dans l'application des méthodes de combustion à l'étude des mélanges gazeux. En effet, si les calculs sur lesquels repose l'application de ces méthodes sont irréprochables algébriquement, la précision des résultats du calcul dépend du degré de précision des mesures elles-mêmes, et les probabilités d'erreur sont d'autant plus grandes que les nombres fournis par le calcul sont plus petits. Aussi est-on, dans cet ordre de calculs, exposé à admettre l'existence réelle

(¹) Même Ouvrage, t. I, p. 246, 249, 258, 261, 262; t. II, p. 215 et suiv., p. 225, 227, 236.

en faible quantité de certains gaz qui n'existent pas en réalité dans les mélanges; tandis qu'on méconnaît l'existence de certains autres.

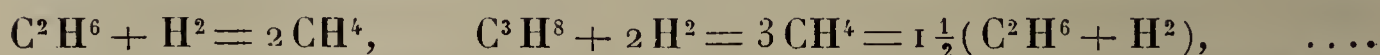
On peut citer comme exemple historique à cet égard les analyses anciennes du gaz d'éclairage, où le calcul avait conduit à admettre plusieurs centièmes de butylène et même davantage d'éthylène; tandis qu'en réalité, d'après la recherche directe de chacun de ces gaz, l'éthylène ne dépasse pas en général quelques millièmes dans les gaz obtenus par les distillations de la houille; et que l'existence du butylène s'y chiffre tout au plus par des cent millièmes, inaccessibles à la rigueur actuelle des analyses eudiométriques. Au contraire, on avait ignoré, jusqu'à mes recherches, l'existence dans les gaz d'éclairage de l'acétylène, qui s'y trouve en proportion sensible, et même l'existence de la vapeur de benzine, qui y existait à la dose de quelques centièmes, à une époque où l'on ne songeait pas encore à l'en extraire préalablement. On avait également méconnu autrefois l'existence des carbures C^nH^{2n+2} dans les gaz d'éclairage, en confondant leur mélange à l'hydrogène libre avec CH^4.

Mais je ne veux pas insister davantage sur cet ordre d'idées; si ce n'est pour bien définir à la fois l'importance considérable de l'analyse eudiométrique des gaz et les limites d'exactitude de cette méthode.

3e SECTION. — Mélanges analysables par une méthode mixte : Absorption et combustion combinées et se contrôlant l'une l'autre.

§ 1. — Énoncé de la méthode mixte.

La méthode de combustion eudiométrique développée dans la Section précédente ne s'applique qu'aux systèmes de gaz hydrocarbonés renfermant 1 ou 2 et, au plus, 3 gaz combustibles. Au delà de ce chiffre, les données étant incomplètes, le problème reste indéterminé. Dans le cas même où il est algébriquement soluble, s'il y a trois gaz combustibles en proportion inégale, la précision des chiffres calculés est souvent insuffisante, à cause des limites des erreurs expérimentales, ainsi qu'il vient d'être dit. Ce n'est pas tout. J'ai montré plus haut qu'il existe un certain nombre de systèmes isomères, c'est-à-dire tels qu'ils fournissent les mêmes données à l'analyse par combustion, bien que leur composition réelle soit différente. Tels sont notamment le formène CH^4 et les mélanges d'hydrogène libre et d'hydrures limites :



$$C^2H^6 + H^2 = 2CH^4, \qquad C^3H^8 + 2H^2 = 3CH^4 = 1\tfrac{1}{2}(C^2H^6 + H^2), \qquad \ldots$$

Ces difficultés multiples peuvent être écartées en recourant à une

méthode mixte, l'analyse par la combustion et l'analyse par absorption étant combinées l'une avec l'autre.

Les procédés que je vais exposer reposent en effet sur l'emploi coordonné de dissolvants, dont quelques-uns proposés individuellement pour des cas particuliers par divers expérimentateurs; mais leur emploi n'en avait pas été systématisé et soumis à des règles méthodiques. Ce qui caractérise ces nouveaux procédés, c'est qu'ils ont pour objet non seulement d'absorber un ou plusieurs des gaz contenus dans un mélange, mais encore de constater la composition précise des gaz absorbés. En voici le principe :

On brûle d'abord par l'oxygène une portion du mélange gazeux, de façon à obtenir les trois données numériques ou équations eudiométriques signalées plus haut (volume initial, volume de l'acide carbonique, diminution finale du volume); puis on traite une autre portion du mélange gazeux par un dissolvant quelconque, ou même par plusieurs dissolvants successifs. Cela fait, on détermine très exactement la diminution définitive de volume éprouvée par le mélange qui a subi l'action des dissolvants.

On brûle alors de nouveau le résidu gazeux par l'oxygène et l'on obtient ainsi trois nouvelles données numériques : lesquelles, comparées aux trois premières et à la diminution de volume ci-dessus, permettent de calculer quels résultats eudiométriques aurait fournis la combustion de la portion du mélange primitif qui a disparu, absorbée par les dissolvants, c'est-à-dire ses trois équations.

On peut, en général, en conclure la composition de cette portion elle-même, en particulier si elle était constituée par un gaz unique, ou par deux, ou par trois gaz distincts.

Cela fait, on met à part une portion du résidu gazeux non absorbé par les premiers dissolvants, et on la traite de nouveau, soit par les mêmes agents, soit par un autre dissolvant. On mesure exactement la nouvelle absorption et l'on brûle le deuxième résidu par l'oxygène. L'on tire de là de nouvelles données numériques et de nouvelles conclusions : c'est-à-dire les trois équations eudiométriques relatives à la composition de la portion gazeuse absorbée par les derniers dissolvants.

On peut opérer de la même manière sur une portion du deuxième résidu gazeux, et ainsi de suite.

Enfin on peut contrôler les résultats les uns par les autres, en soumettant le mélange primitif à l'action de divers dissolvants.

La méthode qui précède se prête à l'application des mesures les plus précises. La seule condition à remplir, c'est que les dissolvants

ne cèdent au mélange analysé aucun gaz permanent, non susceptible d'être éliminé par l'action d'un dissolvant ultérieur; ou, du moins, s'ils lui cèdent de tels gaz, de l'azote en particulier, sa dose doit être exactement mesurée, après l'exécution des trois déterminations eudiométriques.

Cette application de la méthode des dissolvants aux mélanges gazeux rappelle son emploi vis-à-vis des mélanges liquides ou solides. Il suffit, pour la rendre efficace, que l'action des dissolvants se porte sur certains composants d'un mélange gazeux, de préférence aux autres. Aussi est-il bon d'employer autant que possible un dissolvant susceptible d'agir d'une manière exclusive, ou presque exclusive, sur l'un des composants du mélange : d'où résultent à la fois un caractère qualitatif et des données quantitatives.

Dans ce cas bien défini, on peut admettre, comme première approximation, que l'action s'est portée uniquement sur l'un des gaz mélangés : hypothèse que doivent justifier les résultats calculés de sa combustion. On obtient ainsi des valeurs approchées, suffisantes dans l'étude de la plupart des réactions. Ce genre d'études exige la connaissance exacte de la nature des principaux composants d'un mélange gazeux, plutôt que celle de la proportion absolue de ces mêmes composants.

On peut d'ailleurs, suivant des procédés de calculs bien connus, se servir de cette première approximation pour arriver à des valeurs tout à fait rigoureuses. Seulement l'existence des gaz représentés par de très petits nombres doit être tenue pour suspecte; car elle peut résulter des erreurs d'expérience.

C'est pourquoi, indépendamment des résultats calculés par la méthode précédente, la nature des gaz absorbés par les dissolvants mis en jeu doit, en général, être soumise à des vérifications qualitatives.

En effet, les dissolvants employés appartiennent à deux catégories :

1° Les uns forment avec l'un des gaz contenus dans le mélange une combinaison stable et définie, susceptible d'être étudiée isolément : telle, par exemple, que le bromure, produit par l'action du brome sur l'éthylène; lequel bromure peut d'ailleurs régénérer l'éthylène par des réactions convenables, qui en permettent une analyse séparée;

2° Les autres dissolvants agissent sans former de combinaison stable proprement dite; mais, soumis à l'ébullition, ou même mélangés avec l'eau, ils peuvent dégager de nouveau, en tout ou en partie, le gaz qu'ils ont dissous, et dès lors en permettre l'analyse directe.

§ 2. — Applications de la méthode mixte.

I. *Mélanges d'hydrogène, d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'oxygène d'azote et de vapeur d'eau, sans carbures d'hydrogène.*

1° On mesure le mélange sur le mercure et on l'introduit dans une éprouvette dont les parois sont mouillées avec un peu d'acide sulfurique concentré. La *vapeur d'eau* est absorbée; puis l'on fait repasser le gaz dans le tube mesureur.

2° On le fait passer ensuite dans une éprouvette, et l'on y glisse un fragment de potasse solide, humecté en le trempant un instant dans l'eau. L'*acide carbonique* est absorbé après quelques instants; puis on fait repasser le gaz résidu dans le tube mesureur : ce qui en donne la proportion.

3° On réintroduit ensuite ce résidu dans l'éprouvette contenant la potasse solide, et l'on y ajoute une solution concentrée de pyrogallol, prise sous un petit volume. On note à l'aide d'une petite bande extérieure de papier le niveau du liquide, à titre d'indication approximative; et l'on agite jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption d'oxygène; ce qui exige plusieurs minutes. On sépare le gaz du liquide (p. 74-76, 243, 251) et on le fait repasser ensuite dans le tube mesureur. La diminution de volume indique l'*oxygène*.

On fait repasser le gaz dans l'éprouvette précédente et l'on recommence de même, afin de vérifier si tout l'oxygène a disparu.

4° Le gaz restant est introduit dans une éprouvette et l'on y ajoute une solution concentrée de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique, en proportion telle qu'après absorption son volume soit sensiblement égal à celui du gaz résiduel. On agite quelque temps. Dans ces conditions, l'oxyde de carbone se partage entre le liquide et le gaz résiduel; de telle façon que le rapport de l'oxyde de carbone dissous à l'oxyde de carbone subsistant dans le gaz résiduel soit environ celui de 20 : 1. Dans la plupart des cas, cette détermination approximative de l'*oxyde de carbone* suffit pour les applications. On peut d'ailleurs répéter les traitements : ce qui réduira la proportion d'oxyde de carbone non dissoute à $\frac{1}{400}$ à peu près de la proportion initiale.

Mais il convient de ne jamais oublier : en premier lieu, que le chlorure cuivreux ne doit pas avoir servi à une première absorption, comme il arrive dans le dispositif Doyère et dans d'autres appareils industriels; et en second lieu, qu'au début le dissolvant renfermait en dissolution

un peu d'azote, lequel se dégage presque entièrement dans le gaz résiduel.

5° Ce dernier gaz résiduel, après deux traitements méthodiques par le chlorure cuivreux, conformément à ce qui précède, ne contiendra plus sensiblement que de l'hydrogène, de l'azote et du gaz chlorhydrique provenant du réactif. On élimine ce dernier avec un fragment de potasse humectée, laquelle dessèche en même temps le gaz. Ce gaz a perdu une certaine quantité de son hydrogène initial, en raison de l'action dissolvante exercée par le chlorure cuivreux, perte minime d'ailleurs, et il a gagné un peu d'azote, comme il vient d'être dit.

Tel quel, on le soumet à l'analyse par combustion avec un excès d'oxygène; laquelle donne l'*hydrogène* actuel et, par différence, l'*azote*.

6° On vérifie le volume de ce dernier, en absorbant l'excès d'oxygène par le pyrogallate.

Nous avons décrit avec détail les opérations nécessaires exécutées dans les conditions les plus rigoureuses. Mais il existe certaines simplifications, suffisantes pour la plupart des cas dans la pratique.

Observons tout d'abord que, dans la suite des transvasements, il n'est pas indispensable de conserver la totalité des gaz mesurés après une absorption. Il suffit d'en prendre une *fraction bien déterminée* et de ramener par le calcul les absorptions ultérieures à cette totalité. Ceci simplifie beaucoup la suite des opérations, sans en diminuer la rigueur.

En second lieu, on peut pratiquer les absorptions et leur mesure dans les tubes gradués eux-mêmes; à la condition de tenir compte (par des expériences spéciales) de la différence entre le ménisque des liquides absorbants et celui du mercure.

La tension des vapeurs n'intervient que pour une faible quantité, si l'on a soin de mesurer le gaz avant et après l'absorption, en présence du même dissolvant. Par suite, dans un certain nombre de cas, lors des opérations industrielles, on peut se dispenser de transvaser, c'est-à-dire pratiquer les absorptions au sein du tube gradué, tant que l'absorbant n'est pas changé.

2. *Gaz pyrogénés en général.* — Donnons maintenant un exemple de la marche à suivre dans les analyses de gaz pyrogénés, tels que le gaz d'éclairage. On commence d'abord par séparer les quelques gaz accessoires qui se rencontrent généralement dans les mélanges de ce genre :

1° L'*ammoniaque* est absorbée par l'acide sulfurique étendu. Pour un dosage exact, on fera passer un volume du gaz, connu et assez grand, sous forme de courant gazeux, à travers de l'acide sulfurique, dont on déterminera le titre ammoniacal après l'expérience;

2° et 3° L'*acide carbonique* et l'*hydrogène sulfuré* sont absorbés, soit ensemble par la potasse; soit successivement par le sulfate de cuivre, puis par la potasse;

4° L'*oxygène* est alors évalué, s'il y a lieu, au moyen du pyrogallate de potasse;

5° La *vapeur d'eau* est dosée sur le gaz primitif, à l'aide d'un fragment de chlorure de calcium fondu;

6° Enfin, dans certains cas, notamment dans l'analyse du gaz d'éclairage ordinaire, on rencontre de petites quantités de *sulfure de carbone,* probablement accompagné d'*oxysulfure de carbone.* Le dernier gaz est très lentement absorbé par la potasse aqueuse. Mais on les sépare aisément, tous les deux ensemble, au moyen de la potasse alcoolique; ou mieux au moyen d'un fragment de potasse solide, trempé un instant dans l'alcool. S'il reste de la vapeur d'alcool, on l'élimine en laissant quelque temps le gaz en contact avec un fragment de chlorure de calcium fondu.

Les composés accessoires étant séparés ou dosés, comme nous venons de le dire, on procède au dosage des carbures d'hydrogène et de l'oxyde de carbone, en se conformant à la marche qui va être indiquée pour un certain nombre d'exemples, empruntés à des expériences réelles.

Les gaz sont toujours supposés réduits par le calcul à une même température et pression ; lesquelles peuvent être les températures et pressions ambiantes, attendu que celles-ci ne varient pas en général au cours d'une analyse qui dure rarement plus d'une heure et qu'il ne s'agit que de mesurer des rapports et non des poids absolus. Si la durée en était prolongée davantage, il est clair qu'il faudrait mesurer les températures et pressions aux époques convenables et les réduire aux mêmes unités.

3. *Mélange d'hydrogène, de formène, d'oxygène et d'azote.* — Je prendrai comme exemple le premier gaz obtenu lorsque l'on fait agir un mélange de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré sur du cuivre chauffé au rouge sombre. Le gaz a été lavé préalablement dans le brome et dans la potasse; il est mélangé avec l'air des appareils.

On détermine l'oxygène libre au moyen de la potasse et de l'acide pyrogallique. Puis on fait détoner le résidu avec un excès d'oxygène. On obtient ainsi les trois données eudiométriques de ce premier

résidu (volume initial, volume de l'acide carbonique et diminution finale), et l'on détermine l'azote dans le dernier résidu. D'où l'on déduit la composition suivante du gaz initial, sur 100 volumes :

Oxygène	8,7
Azote	50,5
Hydrogène	30,6
Formène	10,2
	100,0

4. *Mélange d'hydrogène, de formène, d'acide carbonique, d'azote, d'hydrogène sulfuré et de sulfure de carbone.* — Gaz obtenu en chauffant à 275°, pendant 15 heures, en tube scellé et vide, du sulfure de carbone avec de l'eau et du zinc.

On traite le gaz par le sulfate de cuivre humide pendant quelques minutes, de façon à enlever l'*hydrogène sulfuré* (une petite quantité de sulfure de carbone est absorbée en même temps).

Le résidu est traité par la potasse, pour dissoudre l'*acide carbonique;*

Puis par l'acide pyrogallique et par la potasse : ce qui ne produit aucune diminution immédiate.

On traite ce qui reste par la potasse imbibée d'alcool : ce qui enlève le *sulfure de carbone.*

On termine par la combustion eudiométrique du dernier résidu, suivie de la mesure de l'azote. D'où l'on déduit la composition suivante :

Acide carbonique	6,2
Hydrogène sulfuré	14,3
Oxygène	0,0
Sulfure de carbone	25,7
Azote	10,6
Hydrogène	41,2
Formène	2,0
	100,0

Les exemples qui vont suivre renferment diverses applications de la méthode des combustions successives, avant et après l'action des dissolvants.

5. *Mélange de propylène et de propane.* — Gaz obtenu en décomposant à 275° le bromure de propylène en tube scellé par l'eau et par l'iodure de potassium.

Ce gaz a été débarrassé au préalable d'acide carbonique, et l'on a retranché dans les calculs la petite quantité d'azote qu'il renfermait.

100 parties de ce gaz traitées par le brome liquide (p. 170) se réduisent à 90 parties.

L'acide sulfurique concentré en absorbe la même proportion.

100 volumes de gaz primitif, analysés par combustion, produisent 302 volumes d'acide carbonique, et la diminution finale est égale à 598 volumes.

100 volumes du gaz restant, après l'action du brome, produisent 302 volumes d'acide carbonique, et la diminution finale est égale à 605 volumes.

On a donc :

	GAZ PRIMITIF.	GAZ non absorbable par le brome.	GAZ ABSORBABLE par le brome. (Par différence.)
Volume primitif.............	100	90	10
Acide carbonique...........	302	272	30
Diminution finale...........	598	544	54

Ainsi 1 volume du gaz absorbé par le brome aurait brûlé en produisant 3 fois son volume d'acide carbonique, avec une diminution finale égale sensiblement à 5 ½ fois le volume du gaz primitif. C'est donc du *propylène*, C^3H^6 : conclusion confirmée par l'action immédiate de l'acide sulfurique.

Au contraire, 1 volume du gaz non absorbé par le brome produit en brûlant 3 fois son volume d'acide carbonique, avec une diminution finale égale à 6 fois le volume du gaz primitif : c'est donc du propane, C^3H^8.

Cette conclusion a été confirmée par l'action à peu près nulle du protochlorure de cuivre en solution acide, et par l'action dissolvante — au contraire très énergique — de l'alcool, exercée sur le résidu gazeux non absorbable par le brome.

Comme vérification, une certaine dose de ce gaz a été dégagée de la dernière dissolution par ébullition, purgée de vapeur d'alcool par une goutte d'eau, puis analysée par combustion : elle a fourni les mêmes résultats.

On remarquera que le volume de l'acide carbonique produit, ainsi que la diminution finale, sont un peu plus considérables que ne l'indiquerait la théorie. Cette différence peut être due à une légère erreur d'analyse; mais elle peut aussi résulter d'une condensation du propane un peu supérieure à sa densité théorique.

En résumé, le gaz analysé renferme :

Propylène	10
Propane	90
	100

6. *Mélange d'éthylène, d'éthane, d'oxyde de carbone, d'hydrogène, d'acide carbonique et d'azote.* — Gaz obtenu en décomposant à 275° en tube scellé le bromure d'éthylène par l'eau et l'iodure de potassium.

Absorbants. — On traite le gaz par la potasse, qui lui enlève 7 centièmes d'*acide carbonique.*

100 parties du résidu, traitées par le brome, perdent 35 parties (*éthylène*).

100 parties du deuxième résidu, traitées par le protochlorure de cuivre, perdent 8,5 parties (*oxyde de carbone* et un peu d'éthane).

100 parties du troisième résidu, traitées par l'alcool, perdent 72 parties (portion d'éthane).

100 parties du quatrième résidu, après l'analyse par combustion, laissent 39 parties d'azote.

Combustion. — On a analysé, d'autre part, par combustion le premier, le deuxième, le troisième et le quatrième résidu.

Ainsi le gaz soluble dans le brome présente sensiblement la composition de l'éthylène;

Le gaz soluble dans le protochlorure de cuivre, celle de l'oxyde de carbone mélangé avec un dixième d'éthane;

Le gaz soluble dans l'alcool, celle de l'éthane;

Enfin le gaz combustible non dissous par l'alcool peut être regardé comme un mélange de 63 parties d'éthane et de 37 d'hydrogène.

Comme contrôle, on a vérifié la nature de l'éthane dissous par l'alcool, en le dégageant par l'ébullition et en analysant séparément à l'état pur.

En définitive, la composition du mélange peut être représentée par les nombres suivants :

Acide carbonique	7,0
Azote	6,0
Éthylène	32,5
Éthane	46,5
Oxyde de carbone	4,5
Hydrogène	3,5
	100,0

Résultats trouvés dans les combustions.

GAZ ANALYSÉ.	ACIDE carbonique produit.	DIMINUTION finale.	GAZ analysé rapporté à 100 parties du volume du mélange primitif.	ACIDE carbonique produit.	DIMINUTION finale.
100 de gaz primitif......	7 préexist.	//	100	7 préexist.	//
100 de gaz traité par KOH.	176	381	93	163,5	354
100 de gaz traité par KOH et par Br.........	162	367	60,5	98	222
100 de gaz traité par KO Br et Cu Cl...........	166,5	383,5	55,5	92,5	213
100 de gaz traité par KOH, Br, Cu Cl et alcool.	77	207	15,5	12	32
Azote final..............	//	//	6	//	//
(39 centièmes du mélange précédent.)					

Résultats calculés pour les gaz dissous.

VOLUME rapporté au mélange primitif.	ACIDE carbonique produit.	DIMINUTION finale.	VOLUME rapporté à 100 parties du gaz dissous.	ACIDE carbonique produit.	DIMINUTION finale.
7 de gaz soluble dans KOH.	7	//	//	//	//
32,5 de gaz soluble dans le brome..........	65,5	132	100	201,5	403
5 de gaz soluble dans CuCl.	5,5	9	100	110	180
40 de gaz soluble dans l'alcool.......	80,5	181	100	201	452
69,5 de gaz non dissous par l'alcool, après déduction de l'azote.	12,0	32	100	126	337
6 d'azote final..........	//	//	//	//	//

7. Mélange de *propylène,* d'*éthylène,* de *propane,* d'*éthane* et d'*hydrogène.*

Gaz obtenu en décomposant un mélange de bromure d'éthylène et de bromure de propylène, à 275°, par l'iodure de potassium, le cuivre et l'eau.

On a tenu compte de l'azote dans le calcul complet.

100 parties de gaz (azote déduit), agitées quinze à vingt fois avec l'acide sulfurique concentré, perdent 24,5 parties (*propylène*).

100 parties du premier résidu gazeux résultant de cette opération, traitées ensuite par le brome, perdent 52,5 (*éthylène*).

100 parties du deuxième résidu gazeux, traitées par le chlorure cuivreux, ne diminuent pas sensiblement de volume;

Traitées par un excès d'alcool (préalablement purgé de gaz par ébullition), elles se réduisent à 60 parties.

D'autre part, on a *analysé par combustion :*

Le gaz primitif;

Le gaz (premier résidu), après l'action rapide de l'acide sulfurique concentré;

Le second résidu, après l'action du brome;

Le troisième résidu, après l'action de l'alcool.

Le calcul et la comparaison des résultats numériques s'effectuent comme dans l'exemple précédent. On en conclut :

1° Gaz absorbé immédiatement par l'acide sulfurique : C^3H^6 avec petite quantité de C^2H^4;

2° Gaz absorbé ensuite par le brome : C^2H^4;

3° Gaz absorbé ensuite par l'alcool : mélange de $59\,C^2H^6 + 41\,C^3H^8$;

4° Gaz insoluble dans un excès d'alcool : H^2 sensiblement pur (azote déduit).

Comme contrôle, on a traité le gaz primitif d'abord par l'acide sulfurique (absorption immédiate du propylène : C^3H^6);

Puis, par le même acide, avec 3000 secousses, dans un flacon sur le mercure (seconde absorption : éthylène C^2H^4).

En résumé, le mélange analysé renfermait (azote déduit) :

C^3H^6	23,5
C^2H^4	40,5
C^3H^8	6,0
C^2H^6	8,5
H^2	21,5
	100,0

8. Lorsqu'un mélange renferme plusieurs carbures éthyléniques C^nH^{2n}, on le fait passer dans du brome refroidi, lequel les dissout tous. On traite le brome par une solution aqueuse d'acide sulfureux étendu jusqu'à décoloration; on isole les bromures à l'aide d'un tube effilé; on les sèche avec un petit fragment de potasse; puis on soumet le mélange des bromures à des distillations fractionnées; qui les séparent autant que possible. Enfin l'on régénère chacun d'eux, pris séparément, de son bromure, en le chauffant en tube scellé à 275° avec du cuivre, de l'eau et de l'iodure de potassium ([1]).

On ouvre les tubes sur le mercure; on recueille les gaz contenus dans chacun d'eux, et on les analyse.

9. *Cas particuliers.* — Les méthodes qui précédent ne suffisent pas à tous les cas. Il importe de dire quelques mots de la reconnaissance et de la séparation des carbures de séries moins hydrogénées, tels que l'acétylène et l'allylène. Vis-à-vis de l'acide sulfurique, ils se comportent : l'un comme l'éthylène, l'autre comme le propylène.

En principe, on reconnaît l'acétylène en présence d'un gaz quelconque, par la réaction rouge du chlorure cuivreux ammoniacal; l'allylène par la formation d'un précipité jaune d'œuf.

Tous deux sont absorbables par le brome, mais en formant des perbromures, qui ne distillent pas sans décomposition.

Si l'on a affaire à un mélange d'éthylène et d'acétylène seuls, on peut à la rigueur les doser par l'analyse eudiométrique : l'éthylène C^2H^4 exigeant trois fois son volume d'oxygène, et l'acétylène deux fois et demie. Mais ce dosage n'est pas très exact.

Pour doser l'acétylène dans un mélange contenant en même temps de l'éthylène, on peut encore introduire successivement des doses minimes du réactif cuivreux ammoniacal, en séparant le gaz du liquide après chaque absorption; de manière à éviter l'emploi d'un excès de chlorure cuivreux. On fait de cette manière un premier essai approximatif, et l'on se sert des renseignements ainsi obtenus pour n'employer, dans l'essai définitif, qu'un très léger excès de chlorure cuivreux. On vérifie que le mélange ne précipite plus par ce réactif et l'on détermine ensuite, au moyen du brome, l'éthylène contenu dans le résidu gazeux.

([1]) *Les carbures d'hydrogène,* t. III, p. 28. — *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LI, 1857, p. 55.

§ 3. — Gaz et mélanges fournissant les mêmes résultats par analyse eudiométrique : Cas d'ambiguïté.

Tels sont :

1° Les *gaz isomériques,* propylène et triméthylène, C^3H^6, butylènes, butanes divers, etc.

On a dit plus haut (p. 374 et 413) comment on distingue, par les méthodes de l'analyse gazeuse : le triméthylène, très lentement absorbable par le brome, et le propylène, absorbable immédiatement;

L'allylène, précipitant en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal, et son isomère, qui ne le précipite pas.

Les butanes et butylènes sont plus difficiles à distinguer entre eux; leur distinction reposant sur l'étude des propriétés chimiques et physiques de leurs dérivés.

2° Les *mélanges isomères,* formés des mêmes éléments combinés suivant les mêmes rapports, avec condensations inégales, tels sont :

Carbures non saturés :



$$C^2H^4 + C^4H^8 = 2C^3H^6;$$

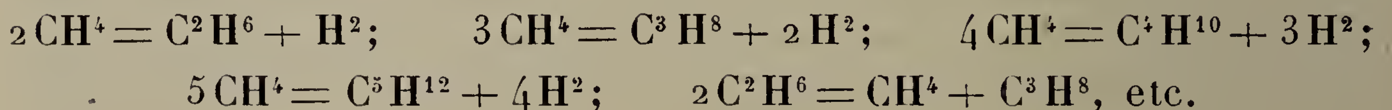


$$C^3H^6 + C^5H^{10} = 2C^4H^8.$$

Le mélange d'éthylène et de butylène se distinguera par l'action immédiate de l'acide sulfurique concentré, lequel absorbe le butylène et le propylène; mais non l'éthylène. On vérifie l'existence de ce dernier par la combustion eudiométrique du gaz non absorbable.

Ce procédé n'est pas applicable au mélange de propylène et d'amylène.

3° Les carbures forméniques saturés et les mélanges d'hydrogène et de carbures forméniques,



$$2CH^4 = C^2H^6 + H^2; \quad 3CH^4 = C^3H^8 + 2H^2; \quad 4CH^4 = C^4H^{10} + 3H^2;$$
$$5CH^4 = C^5H^{12} + 4H^2; \quad 2C^2H^6 = CH^4 + C^3H^8, \text{ etc.}$$

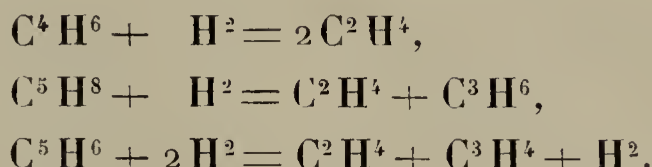
Déjà Bunsen s'est préoccupé de l'un des cas particuliers de ce groupe, cas cité plus haut : celui du formène équivalant à un mélange d'hydrogène et d'éthane. Il a proposé de résoudre le problème en recourant aux coefficients de solubilité. Cette méthode n'est pas rigoureuse en principe ([1]); c'est-à-dire qu'elle est en défaut pour

---

([1]) *Voir* les exemples cités, *Les carbures d'hydrogène*, t. III, p. 77.

certains cas. Elle est d'ailleurs d'une exécution délicate, et applicable aux gaz purs comparés à un mélange de deux gaz seulement; mais elle ne l'est pas à leur mélange avec un certain nombre d'autres : ce qui est cependant le cas le plus fréquent.

4° Les mélanges d'hydrogène et de carbures non saturés, tels que



$$C^4H^6 + H^2 = 2C^2H^4,$$
$$C^5H^8 + H^2 = C^2H^4 + C^3H^6,$$
$$C^5H^6 + 2H^2 = C^2H^4 + C^3H^4 + H^2.$$

Quelques-uns peuvent être distingués, en traitant le mélange par le brome, ce qui sépare l'hydrogène libre.

D'autre part, on opère la combustion du mélange primitif et du mélange après traitement bromé.

5° Les mélanges de deux carbures (ou davantage), inégalement saturés, etc., etc.

Pour résoudre ce genre de problèmes j'ai imaginé la méthode suivante, fondée par l'emploi des dissolvants. Elle consiste à agiter le mélange avec un certain volume d'alcool absolu (privé de tout gaz dissous, p. 150, 151), lequel dissout les carbures d'hydrogène et les carbures forméniques en particulier, plus abondamment que l'hydrogène. Il convient, bien entendu, d'opérer avec volumes égaux du gaz et du dissolvant, comme il va être expliqué. L'alcool dissout ces carbures en proportion d'autant plus forte qu'ils sont plus condensés.

Les rapports approximatifs de solubilité, à la température ordinaire, sont, avec 1 volume d'alcool :

Pour le formène CH^4, un demi-volume;
Pour l'éthane C^2H^6, environ 1,5 volume;
Pour le propane C^3H^8, environ 6 volumes;
Pour le butane C^4H^{10}, environ 12 à 15 volumes.

D'autre part, 1 volume d'alcool dissout seulement $\frac{1}{14}$ de volume d'hydrogène, H^2, et $\frac{1}{8}$ de volume d'azote, Az^2.

Ces nombres varient d'ailleurs avec la température; ils doivent être envisagés comme indiquant l'ordre de grandeur relatif des solubilités, plutôt que leur valeur absolue. Cela suffit pour la solution du problème actuel, attendu que les raisonnements qui suivent ne dépendent que de cet ordre relatif.

Soit donc un mélange renfermant plusieurs des gaz précédents. Agitons-le avec un volume d'alcool, tel qu'après l'absorption *le volume de*

l'alcool soit égal au volume du gaz non dissous, sous la pression normale. D'après les chiffres précédents,

Le résidu gazeux non dissous contiendrait :	L'alcool renfermerait à l'état de dissolution :
Les 67 centièmes du formène initial,	33 centièmes du formène,
Les 40 centièmes de l'éthane,	60 centièmes de l'étane,
Les 14 centièmes du propane,	86 centièmes du propane,
Les 6 centièmes seulement du butane,	94 centièmes du butane,
Et, par contre :	
Les 93 centièmes de l'hydrogène initial,	7 centièmes de l'hydrogène,
Et les 89 centièmes de l'azote.	11 centièmes de l'azote.

En général, m étant le volume de l'alcool final (après traitement), n le volume du gaz final, c le coefficient de solubilité d'un gaz donné à une température déterminée et sous la pression normale, le gaz se distribuera sous cette pression entre le liquide et l'espace vide superposé, suivant le rapport $\frac{mc}{n}$.

Le *volume dissous* de ce gaz sera les $\frac{mc}{mc+n}$ du volume dudit gaz dans le mélange initial, et le *volume non dissous :* $\frac{n}{mc+n}$.

Quel sera l'effet d'un second traitement alcoolique, exécuté en observant le même rapport $\frac{m}{n}$ entre le volume de l'alcool et le volume du gaz non dissous *après ce traitement?*

Le volume du gaz non dissous sera $\left(\frac{n}{mc+n}\right)^2$.

Après N traitements semblables, ce volume deviendrait

$$\left(\frac{1}{1+\frac{m}{n}c}\right)^{N}$$

de son volume initial. Il peut donc être réduit à une fraction aussi petite que l'on voudra, la marche de la progression étant d'autant plus rapide que c est plus grand, ainsi que $\frac{m}{n}$. Pour $m=n$, hypothèse faite

plus haut, cette fraction devient

$$\left(\frac{1}{c+1}\right)^N.$$

On en conclut que 2 traitements réduiraient le butane à $\frac{1}{256}$ de la proportion initiale de son volume dans le mélange ;

Le propane serait réduit à $\frac{1}{49}$ au 2e traitement; à $\frac{1}{343}$ au 3e traitement;

L'éthane à $\frac{1}{6}$ au 2e traitement; $\frac{1}{100}$ au quatrième; $\frac{1}{250}$ au sixième, etc.;

Le formène aux $\frac{4}{9}$ au 2e traitement; $\frac{1}{5}$ au quatrième; $\frac{1}{11}$ au sixième, etc.;

L'hydrogène aux $\frac{3}{4}$ au 2e traitement; à $\frac{1}{2}$ au quatrième; aux $\frac{3}{8}$ au sixième, etc.

La dose totale du même dissolvant employé d'un seul coup produirait un épuisement bien moins avancé, et variant suivant la fraction $\frac{1}{1+N}c$, au lieu de $\left(\frac{1}{1+c}\right)^N$.

En outre, et cette remarque est capitale, les gaz seront éliminés par le dissolvant, d'autant plus rapidement qu'ils sont plus solubles. A étant la proportion initiale de l'un des gaz ayant le coefficient c et B celle du gaz qui répond à c', posons $\rho = \frac{c+1}{c'+1}$. Après N traitements le rapport des deux gaz dans le résidu sera $\frac{B}{A}\rho^N$; c'est-à-dire que la proportion relative du gaz le plus soluble décroîtra plus rapidement que celle de l'autre.

Supposons le rapport initial de l'hydrogène à l'un des carbures quelconques égal à l'unité, il deviendra :

	Hydrogène et butane.	Hydrogène et propane.	Hydrogène et éthane.	Hydrogène et formène.
1er traitement...	$\frac{1}{15}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{4}$
2e traitement...	$\frac{1}{225}$	$\frac{1}{36}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{9}{16}$
3e traitement...	$\frac{1}{3425}$	$\frac{1}{216}$	$\frac{1}{512}$	$\frac{27}{64}$

On arrive ainsi rapidement à obtenir, dans le résidu, le gaz le moins soluble, à l'état presque pur, l'hydrogène en particulier; ou bien le formène, s'il était mêlé à des carbures très condensés.

Comme contrôle il convient d'examiner les gaz dissous par l'alcool. A cet effet, on reprend, avec une pipette mobile, ou par transvasement, tout ou partie de l'alcool saturé de gaz à la fin d'un traitement: on fait passer cet alcool dans une fiole renversée sur le mercure, sans le mettre en contact avec l'air, même pendant un instant. Une partie du gaz dissous se sépare parfois à ce moment dans

la fiole, à cause de la diminution de pression. On achève d'extraire le gaz dissous, par ébullition à feu nu, ou dans le vide.

Ce gaz régénéré peut à son tour être traité par l'alcool, comme ci-dessus; ce qui enrichira de plus en plus la dissolution avec le gaz le plus soluble : c'est-à-dire que la proportion relative de ce gaz dans le mélange dissous sera de plus en plus considérable. Il s'accroîtra davantage, à mesure qu'on répétera ces opérations alternatives de dissolution et d'ébullition.

En définitive, en suivant cette double marche, on peut finir par obtenir, aussi pur que l'on voudra : le gaz le moins soluble d'un côté, le gaz le plus soluble d'un autre côté.

S'il ne s'agit que de deux gaz mélangés, le problème pratique est donc résolu, et il suffira de comparer la combustion eudiométrique du mélange initial avec celle qui caractérise les deux composants purs, pour en calculer la proportion relative.

On peut abréger ces opérations, en dégageant les carbures dissous dans l'alcool par l'addition à ce liquide, de son volume d'eau (purgée d'air), sur le mercure même; la majeure partie des carbures gazeux se dégageant dans ces conditions [1].

Précisons ces calculs et développement théorique par quelques applications.

(I) Gaz obtenu par la réaction de 20 parties d'acide iodhydrique en solution saturée à froid et de 1 partie de térébenthène; ce mélange ayant été chauffé vers 250° en tube scellé.

100 volumes du gaz obtenu ont fourni par combustion 129 volumes de CO^2; la diminution totale (contraction + absorption de CO^2) étant 343 volumes.

En supposant que les gaz fussent de l'hydrogène et du propane, sur 100 volumes, on calcule :

$$C^3H^8 = 43; \quad H^2 = 57.$$

Pour vérifier la nature réelle du carbure d'hydrogène, on traite par un volume d'alcool égal à la moitié du résidu gazeux final; on extrait ensuite les gaz dissous et l'on en opère la combustion.

		Gaz dissous.		Gaz non dissous.	
Gaz	14,5	1		25	$C^3H^8 = 4$
CO^2	43	3	C^3H^8	12	$H^2 = 19$
Diminution totale	88	6	sensiblement	52	$Az^2 = 2$
Az	0	—		2	

[1] *Les carbures d'hydrogène*, t. III, p. 72.

La composition des gaz non dissous répondrait également à un mélange d'éthane (6 centièmes) et d'hydrogène (17 centièmes);

Ou bien à un mélange de formène (12 centièmes) et d'hydrogène (11 centièmes);

Mais ces deux hypothèses sont *inconciliables avec l'analyse des gaz dissous.*

(II) Mélange d'hydrogène et de deux carbures :



1° $50\,C^3H^8 + 25\,C^2H^6 + 25\,H^2.$

Ce mélange traité par combustion donne exactement les mêmes résultats que



2° $50\,C^3H^8 + 50\,CH^4$

et que



3° $100\,C^2H^6.$

Mais, en traitant ces trois systèmes par l'alcool, dans les conditions définies ci-dessus, on aurait :

	Partie dissoute.		Partie non dissoute.	
1°	$43\,C^3H^8 + 15\,C^2H^6 + 1{,}5\,H^2$	$= 59{,}5$	$7\,C^3H^8 + 10\,C^2H^6 + 23{,}5\,H^2$	$= 40{,}5$
2°	$43\,C^3H^8 + 17\,CH^4$	$= 60$	$7\,C^3H^8 + 33\,CH^4$	$= 40$
3°	$60\,C^2H^6$	$= 60$	$40\,C^2H^6$	$= 40$

On voit que la détermination pure et simple des coefficients de solubilité ne résoudra pas les problèmes dans le cas de ce genre, la proportion des volumes dissous étant sensiblement la même.

Mais il en est autrement, si l'on compare la combustion des gaz dissous et celle des gaz non dissous. Voici le calcul :

	Gaz dissous.		Gaz non dissous.	
1°	(59,5) produit CO^2 :	159,0	(40,5) produit CO^2 :	41
2°	(60)	146	(40)	54
3°	(60)	120	(40)	80

Les volumes d'acide carbonique produits sont, on le voit, fort différents pour les trois systèmes, tant pour les gaz dissous, que pour les gaz non dissous.

(III) Mélanges de carbures non saturés et d'hydrogène, ou de car-

bures saturés, tels que le suivant :



$$C^3H^6 + H^2 = CH^4 + C^2H^4, \text{ etc.}$$

On fait l'analyse du gaz initial par combustion eudiométrique (3 équations); puis on le traite par le brome, ce qui élimine le carbure non saturé tel que l'éthylène. On mesure l'absorption et l'on fait une nouvelle analyse eudiométrique du gaz final, lequel est constitué par les carbures C^nH^{2n+2} seuls, ou mêlés d'hydrogène (3 équations). La différence des deux systèmes d'équations eudiométriques fournit les 3 équations du gaz absorbé.

On a ainsi 6 données, applicables en principe à l'analyse d'un mélange de six gaz. Le dernier groupe rentre dans la discussion précédente. En fait, cette marche est surtout pratique pour un mélange de deux gaz.

Dans les systèmes (I), (II), (III), systèmes exempts d'oxygène, les équations de combustion eudiométrique suffisent pour déterminer le rapport atomique entre le carbone et l'hydrogène contenus dans l'ensemble des gaz analysés.

Mais il n'en est plus de même pour les systèmes qui vont être examinés. Ce fait capital a été parfois méconnu dans les analyses industrielles et même scientifiques.

(IV) Les gaz oxygénés, c'est-à-dire hydroxycarburés, peuvent être comparés aux carbures d'hydrogène qui en diffèrent par les éléments de l'eau : tel est $(CH^3)^2O$ comparé à C^2H^4; $(C^4H^5)O$ comparé à C^4H^8; C^2H^4O comparé à C^2H^2, etc.

Il en est de même pour certains des mélanges de deux gaz, tels qu'un carbure et un gaz hydroxycarburé, mélange réalisé en fait dans l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, produisant de l'éthylène et de l'éther ordinaire. On peut aussi observer un mélange d'un tel gaz oxycarburé, soit avec un carbure éthylénique : $C^2H^4 + (C^2H^3)^2O$,

Soit avec un carbure forménique : $CH^4 + (CH^3)^2O$.

Le carbure et le gaz oxygéné peuvent d'ailleurs contenir sous le même volume :

Soit un nombre d'atomes de carbone différent comme dans les exemples précédents;

Soit le même nombre d'atomes de carbone, comme le mélange $C^2H^4 + C^2H^6O$, équivalent à $CH^2O + C^3H^8$.

Pour l'étude de tous ces mélanges, il convient de remarquer d'abord que les gaz et vapeurs hydroxycarburés, tels que les précédents, éthers, aldéhydes, alcool, sont tous très solubles dans l'eau, dans le brome,

dans l'acide sulfurique concentré. On pourra donc les séparer des carbures d'hydrogène proprement dits : soit par l'action de l'eau, qui s'applique à tous les cas;

Soit par l'action du brome, lorsque le carbure d'hydrogène est un carbure $C^n H^{2n+2}$;

Soit par l'action de l'acide sulfurique concentré envisagée d'une façon absolue, dans le cas précédent.

Ou bien encore par cette action immédiate, en en comparant la même action après agitation très prolongée, dans le cas de l'éthylène et de l'acétylène associés à un gaz hydroxycarburé.

On obtiendra dès lors par combustion :

Un premier système de trois équations, pour le gaz initial;

Et un second système analogue, après séparation du gaz absorbable par le dissolvant. De là résultent par différence les trois équations de ce dernier gaz.

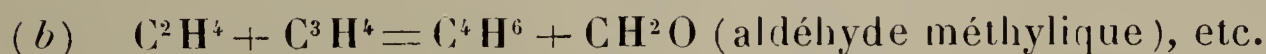
S'il est unique, le problème est résolu, sans aucune incertitude. Sinon, il faut essayer de recourir à l'emploi d'absorbants chimiques propres, agissant séparément sur quelques-uns des composants spéciaux du système initial, ou sur ceux du système final.

Il paraît superflu d'entrer dans plus de détails à ce sujet, le principe de la méthode ayant été suffisamment expliqué.

(V) Examinons encore les mélanges de carbures et d'oxyde de carbone, ou autre composé oxygéné, ne différant pas de ces carbures par les éléments de l'eau. Tels sont :



(*a*) $3C^3H^6 = 2C^4H^{10} + CO$ (oxyde de carbone);



(*b*) $C^2H^4 + C^3H^4 = C^4H^6 + CH^2O$ (aldéhyde méthylique), etc.

L'analyse exacte de ces mélanges peut être faite par le concours des deux méthodes de combustion et d'absorption par dissolvants.

(*a*). Dans le premier exemple, le brome absorbe le propylène; tandis qu'il est sans action sur le mélange de butane et d'oxyde de carbone; ce dernier mélange étant au contraire séparable au moyen du chlorure cuivreux acide.

On vérifiera d'ailleurs par combustion la composition du mélange initial et celle du mélange restant après action du chlorure cuivreux.

(*b*). Dans le second exemple, l'eau absorbera le gaz oxygéné;

L'acide sulfurique concentré absorbera aussitôt les carbures C^3H^4 ou C^4H^6, et un peu d'acétylène;

Puis le chlorure cuivreux ammoniacal absorbera l'acétylène;

Le tout avec contrôle d'une combustion, avant et après chaque absorption (mesurée).

Il est inutile de s'étendre davantage sur les cas très divers que pourra présenter ce groupe de mélanges, la méthode mixte s'appliquant à tous ces cas.

Les développements précédents définissent la marche à suivre dans la plupart des cas que peut présenter l'analyse des mélanges gazeux.

(VI) On peut les compléter, dans certains cas plus compliqués encore, tels que l'analyse des gaz obtenus par la distillation sèche des sels organiques; ou bien encore les gaz d'éclairage, toujours en suivant une marche méthodique.

Mais cette marche se complique nécessairement avec le nombre des données à déterminer, et elle exige la mise en œuvre de masses plus considérables de matière. D'une façon générale, cette marche consiste à soumettre le mélange gazeux à l'action de réactifs, transformant un certain nombre des gaz en produits liquides ou solides, que l'on sépare ensuite et dont les propriétés et la composition caractérisent les gaz originels.

Ainsi, par exemple, dans une distillation sèche où se produisent plusieurs carbures $C^n H^{2n}$, on a dit plus haut comment on peut les condenser dans le brome, sous forme de bromures; puis les séparer les uns des autres par des rectifications systématiques. On régénère ensuite chacun des carbures d'hydrogène de son bromure, en opérant tubes scellés avec un mélange d'eau, de cuivre et d'iodure de potassium.

Pour les gaz d'éclairage ([1]), on peut :

(*a*) Faire passer une portion des gaz dans le brome de la même manière, séparer les bromures et en régénérer les carbures;

(*b*) Diriger une autre portion, indépendante de la première, à travers une colonne de pierre ponce contenant de l'acide sulfurique concentré. Or, cet agent, étendu d'eau ensuite, laisse reparaître d'une part : des acétones, dérivés des carbures acétyléniques et engendrés par fixation des éléments de l'eau; d'autre part, il se produit un mélange de carbures polymérisés, corrélatifs des carbures primitifs. Après mise en liberté en bloc de ces carbures par réaction de l'eau, on

([1]) Préalablement débarrassés d'ammoniaque et de gaz alcalins, d'acide carbonique, d'hydrogène sulfuré et de gaz acides, de vapeur de sulfure de carbone et d'oxysulfure de carbone et d'oxygène; et en retranchant d'ailleurs du volume initial, s'il y a lieu, le volume de l'azote mesuré après combustion : le tout conformément à la marche exposée à la page 445.

les soumet à la distillation, laquelle les sépare en divers corps : tels que $(C^3H^4)^3$, mésitylène ou triallylène ; $(C^4H^6)^3$, tricrotonylène ; $(C^5H^8)^3$, tritérène, etc. Les carbures ainsi condensés correspondent aux carbures gazeux ou vaporisés non condensés C^3H^4, C^4H^6, C^5H^8, qui préexistent dans le gaz d'éclairage ([1]).

Des procédés très divers, fondés sur l'oxydation par exemple, pourront être employés dans les recherches analytiques de ce genre. Sans y insister davantage, bornons-nous à résumer les ressources que fournit la méthode mixte pour l'analyse des gaz neutres hydroxycarbonés :

1° En premier lieu, avant combustion, il convient de déterminer l'acide carbonique et l'oxygène par les absorbants et après combustion, l'azote. Ces trois gaz devront donc être mis hors de cause.

2° En second lieu, la combustion initiale fournit trois équations, et la combustion du résidu gazeux, après chaque absorption, en fournit trois autres.

Supposons d'abord un mélange sur lequel l'eau exerce peu d'action, c'est-à-dire exempt de gaz hydrocarbonés. Après l'action du brome, on a six équations, susceptibles en principe de caractériser en proportions de six gaz différents : trois appartenant à la série des carbures absorbables par le brome, carbures non saturés C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2}, composés hydroxycarbonés, vapeur de benzine, etc., et trois appartenant à la série des carbures saturés C^nH^{2n+2} et à l'oxyde de carbone. S'il est difficile de tirer avec certitude de ces six équations six valeurs différentes, elles peuvent au contraire dans presque tous les cas établir l'existence réelle de carbures uniques, ou de systèmes formés de deux ou trois carbures seulement.

En tout cas, s'il n'y a pas d'oxyde de carbone, ces équations établissent exactement le rapport entre le carbone et l'hydrogène, et leur degré de condensation dans le mélange.

3° Ce même rapport et ces mêmes caractéristiques d'un carbure unique peuvent être établis en dosant l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux, après l'action du brome, et en défalquant les valeurs de contraction et de gaz carbonique qui lui correspondent dans les équations précédentes.

4° On obtient également trois équations, et même six équations nouvelles, par l'action de l'acide sulfurique concentré : soit qu'il absorbe immédiatement les mêmes gaz que le brome (carbures renfer-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, 1877, p. 178-184.

mant plus de deux atomes de carbone); soit qu'il en absorbe d'abord immédiatement, certains, puis d'autres consécutivement, à la suite d'une agitation prolongée (éthylène et acétylène).

5° Supposons maintenant un gaz sur lequel l'eau exerce une action absorbante considérable, en dissolvant des gaz hydroxycarbonés (aldéhydes méthylique et éthylique, oxyde d'éthylène, éthers méthylique, éthylique, etc.). Le résidu de cette dissolution sera traité comme un simple mélange hydrocarburé précédent. La combustion initiale, exécutée avant l'action de l'eau, fournit un renseignement utile; mais elle ne donne pas de conclusion tout à fait rigoureuse, en raison de l'action dissolvante sensible exercée par l'eau sur les carbures peu condensés, et spécialement sur l'acétylène. Cependant cette combustion fournit d'utiles indications.

La réaction absorbante du chlorure cuivreux acide ne donne d'indication utilisable que pour la présence de l'oxyde de carbone, c'est-à-dire après absorption des carbures qui se combinent au brome.

On voit par ces développements comment les indications précédentes définissent et résument la marche, l'importance et les limites de la méthode mixte dans les analyses gazeuses.

FIN.

ERRATA.

Page 71, ligne 6, en remontant, *au lieu de* décrits plus haut, *lisez :* décrits plus loin.

Page 214, ligne 7, *au lieu de* Enfin un troisième et dernier Chapitre résumera, *lisez :* un troisième et un quatrième Chapitre résumeront.

Page 235, ligne 10, en remontant, *au lieu de* ce sera l'objet d'une première section, *lisez :* ce sera l'objet du Chapitre III.

Page 235, ligne 9, en remontant, *au lieu de* une seconde section décrit, *lisez :* dans le Chapitre IV on décrira.

TABLE DES MATIÈRES.

LIVRE DEUXIÈME.

LES MÉTHODES D'ANALYSE QUALITATIVE.

LIVRE III.

MÉTHODES GÉNÉRALES DE L'ANALYSE QUANTITATIVE DES GAZ.

LIVRE V.

RECONNAISSANCE ET DOSAGE DES GAZ ISOLÉS ET DES MÉLANGES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.



PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
37998 Quai des Grands-Augustins, 55.

TRAITÉ PRATIQUE

DE

L'ANALYSE DES GAZ

AVEC 109 FIGURES,

PAR

M. BERTHELOT,

SECRÉTAIRE PERPÉTUEL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.





PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1906

BERTHELOT (M). — **Les carbures d'hydrogène (1851-1901).** *Recherches expérimentales.* Trois volumes grand in-8; 1901, se vendant ensemble. 45 fr.

Tome I : *L'Acétylène : synthèse totale des carbures d'hydrogène.* Volume de x-414 pages.

Tome II : *Les carbures pyrogénés. — Séries diverses.* Volume de iv-558 pages.

Tome III : *Combinaison des carbures d'hydrogène avec l'hydrogène, l'oxygène, les éléments de l'eau.* Volume de iv-459 pages.

BERTHELOT (**M.**), Sénateur, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, Professeur au Collège de France. — **Thermochimie**. *Données et lois numériques.*

Tome I : *Les lois numériques;* xvii-757 pages. — Tome II : *Les données expérimentales*; 838 pages. Deux beaux vol. grand in-8; 1897. 50 fr.

BERTHELOT, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences. — **Traité pratique de Calorimétrie chimique**. Deuxième édition, revue, corrigée et augmentée. Volume in-8 (23 × 14) de xiii-317 pages, avec 27 figures; 1905 .... 6 fr.

BERTHELOT (**M.**). — **Chaleur animale. Principes chimiques de la production de la chaleur chez les êtres vivants.** I. *Notions générales.* — II. *Données numériques.* 2 volumes petit in-8 avec figures; 1899, se vendant ensemble :

Broché........ 2 fr. 50 c. | Cartonné.......... 3 fr.

BERTHELOT (**M.**), Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences. — **Archéologie et histoire des Sciences.** Avec publication nouvelle du papyrus grec chimique de Leyde et impression originale du *Liber de Septuagenta* de Geber. In-4 (28 × 23) de 377 pages avec 8 figures; 1906.......... 12 fr.

BERTHELOT (**M.**). — **Cinquantenaire scientifique de M. Berthelot (1851-1901). Compte rendu de la cérémonie du 24 novembre 1901.** *Discours. Adresses. Télégrammes.* Un beau volume in-4, avec 24 pl. et titre en 2 couleurs; 1902.......... 20 fr.

BERTHELOT (**M.**). — **Leçons sur les méthodes générales de synthèse en Chimie organique** (*Cours du Collège de France*). In-8; 1864. 8 fr.

BERTHELOT (**M.**), Membre de l'Institut, Président de la Commission des substances explosives. — **Sur la force des matières explosives, d'après la Thermochimie.** 3e édit. 2 beaux volumes grand in-8, avec figures; 1883.......... 30 fr.

37998 Paris. — Imp. GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins.